

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE, DE
CHIMIE ANALYTIQUE ET DE MICROCHIMIE

FACULTÉ DES SCIENCES

PROFESSEUR : P.-E. WENGER

Contribution à l'étude de la nioxime et son application au microdosage du nickel

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences chimiques

par

Werner HAERDI

d'Egliswil (Argovie)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1278

GENÈVE

ANC. IMPRIMERIE H. KOCH S. A. - R. FROESCH, adm.

1958

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE, DE
CHIMIE ANALYTIQUE ET DE MICROCHIMIE

FACULTÉ DES SCIENCES

PROFESSEUR : P.-E. WENGER

Contribution à l'étude de la nioxime et son application au microdosage du nickel

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences chimiques

par

Werner HAERDI

d'Egliswil (Argovie)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1278



GENÈVE

ANC. IMPRIMERIE H. KOCH S. A. - R. FROESCH, adm.
1958

La faculté des Sciences, sur le préavis de Monsieur le Professeur Denys Monnier, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 27 février 1958.

*Le Doyen :
Fernand CHODAT*

Thèse No. 1278

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MA FEMME

A MON PÈRE

Le présent travail a été réalisé dans les laboratoires de chimie analytique, de chimie minérale et de microchimie de Monsieur le Professeur Paul E. Wenger. Il a été dirigé par Monsieur le Professeur Denys Monnier.

Qu'il me soit permis ici d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Recteur Paul E. Wenger pour les bienveillants encouragements qu'il m'a prodigués durant mes travaux.

Je prie également Monsieur le Professeur Denys Monnier de croire à toute ma reconnaissance pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés et qui m'ont permis de mener à bien mes recherches.

CHAPITRE PREMIER

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

A. *Utilisation de la nioxime en chimie analytique.*

En 1924 déjà, Wallach et Weissenborn (1) constatent que la 1,2-cyclohexanedione-dioxime nommée aussi nioxime, donne avec le nickel un précipité rouge. Cette réaction très sensible est quantitative.

Sept ans plus tard, soit en 1931 Feigl (2) considère la nioxime comme étant un réactif analytique idéal pour la détermination quantitative du nickel, d'autant plus que ce réactif a une solubilité de 8,2 gr par litre d'eau à 21°,5 soit 17 fois plus soluble que la diméthylglyoxime utilisée jusqu'ici.

Ce n'est qu'en 1945 que Rauh, Smith, Bank, et Diehl (3) obtiennent par synthèse une quantité suffisante du composé pour entreprendre une étude détaillée des propriétés et applications de la nioxime.

En 1946, Johnson et Simmon (4) dosent colorimétriquement la Ni-nioxime par sa mise en suspension et sa stabilisation par la gomme arabique.

En 1947, Wenger, Monnier et Rusconi (5) mettent au point une méthode semi-quantitative du dosage du nickel par la nioxime.

La même année Griffing et Mellon (6) font la détermination colorimétrique du Fe-II au moyen de la nioxime.

En 1948, Voter, Banks et Diehl (7) font une étude du dosage gravimétrique du nickel en présence de divers ions.

A la même époque, les mêmes auteurs (8) précipitent quantitativement le palladium au moyen de la nioxime.

En 1950, Feinstein (9) étudie le dosage gravimétrique du nickel en présence de Fe-III.

En 1953 divers auteurs (10, 11, 12) utilisent la nioxime pour la titration ampérométrique du nickel.

D'autre part, la nioxime peut être utilisée pour le dosage colorimétrique du rhénium, Peshkova et Gromova (13).

Le dosage indirect du nickel au moyen de la nioxime a été étudié en 1955 par Wenger, Monnier et Bachmann-Chapuis (14, 15).

B. Réduction polarographique de la nioxime.

La réduction polarographique de la nioxime a été étudiée en 1953 par C. Calzolari et C. Furlani (11). La même année Ishibashi, Fujinaga et Kawwamura (12) font la même étude.

Par contre, ce n'est qu'en 1955 que Wenger, Monnier et Bachmann (14, 15) remarquent l'instabilité de la nioxime, en milieu acide, avec le temps.

C. Extraction de la Ni-nioxime.

L'extraction du complexe Ni-nioxime proprement dite n'a jamais été étudiée systématiquement.

D. Méthodes utilisant la nioxime pour le dosage colorimétrique du Ni.

Les inconvénients du dosage du nickel par colorimétrie au moyen de la diméthylglyoxime sont connus et peuvent être évités par l'emploi de la nioxime.

En effet, le précipité peut être fixé au moyen de la gomme arabique en milieu légèrement acide sous forme de suspension. Par cette méthode on évite l'emploi des oxydants pour mettre en solution le complexe, les instigateurs de cette méthode sont Johnson et Simmon (4).

La sélectivité et la sensibilité d'une part et la stabilité de la suspension d'autre part, encouragent Ferguson et Banks (16) à entreprendre une étude plus approfondie de la méthode. Elle est la seule application de la nioxime au dosage du nickel par colorimétrie.

CHAPITRE DEUX

ETUDE DE LA RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE LA NIOXIME

A: *Introduction.*

Tous les auteurs ayant étudié cette réduction (11, 12, 14, 15) en fonction du pH, sont d'avis qu'il existe trois vagues dues aux particules que nous désignerons par V_I , V_{II} , V_{III} .

En milieu acide la préférence est donnée à la vague V_I tandis qu'en augmentant le pH, la vague V_{II} se développe de plus en plus au détriment de la vague V_I . Le saut V_{III} n'apparaît qu'en milieu alcalin.

Le point d'intersection des vagues V_{II} et V_{III} (voir fig. 4, 5, 6) se trouve, selon les auteurs susmentionnés à peu près au même pH de 7,6. Si nous supposons que la vague V_{II} de la nioxime est due à sa forme réduite RH^- et que la vague V_{III} à sa forme R^{-2} , le pH pour lequel les deux vagues se rencontrent doit nous permettre de déterminer l'une ou les constantes de dissociation de la nioxime. En effet, selon Souchay et Ser (17), il est possible de déterminer la constante de dissociation par cette méthode lorsque celle-ci est plus élevée que 8.

Malheureusement la constante 7,6 ne correspond pas à l'un des pK obtenu par Banks et Carlson (18) d'une part et par Wenger, Monnier et Bachmann (14, 15) d'autre part. (La détermination colorimétrique donne $pK_1 = 10,6 \pm 0,2$ et $pK_2 = 12,4 \pm 0,5$. Par potentiométrie l'on obtient $pK_1 = 10,4 \pm 0,2$ et $pK_2 = 12,7 \pm 0,3$.)

De ce fait, il est difficile selon Wenger, Monnier et Bachmann (15) d'émettre une hypothèse sur les formes donnant lieu, par réduction à ces vagues polarographiques.

Nous avons voulu dans ce chapitre par une série de mesures, contribuer à l'élaboration d'une hypothèse pouvant donner quelques éclaircissements sur l'origine de ces diverses vagues et éventuellement par un déplacement de celle-ci, trouver les constantes de dissociations vraies de la nioxime.

B. Influence de la température sur les vagues polarographiques.

a) Généralités.

D'après Souchay et Ser (17) ainsi que Kohltoff et Lingane (19), il faut distinguer la constante de dissociation vraie de la constante de dissociation apparente. En effet, si nous considérons l'équilibre de dissociation d'un acide:



lors de la réduction de AH, qui est en général la forme la plus réductible, il y a diminution de la concentration de cette molécule, ce qui entraîne un déplacement de droite à gauche de l'équilibre. Si cette vitesse de recombinaison est suffisamment faible, la hauteur des vagues de AH et de A^- est proportionnelle à la concentration de ces particules au pH considéré. Lorsque les hauteurs seront égales nous pourrons donc poser:

$$pH = pK_a$$

si la réduction met en jeu le même nombre d'électron. Si par contre cette vitesse de recombinaison est très grande on ne peut observer qu'une seule vague, correspondant à AH, même dans une zone de pH où la concentration de AH est normalement négligeable.

Pour des vitesses intermédiaires, on doit avoir deux vagues, mais celle correspondant à AH sera trop grande et celle de A^- trop petite. On peut donc poser:

$$\text{pour la vague } V_{II} : id_2 = id_{AH} + i_k$$

$$\text{pour la vague } V_{III} : di_3 = id_{A^-} - i_k$$

La figure 1 représente ce que nous venons de dire, i_k étant le courant cinétique ou courant de recombinaison.

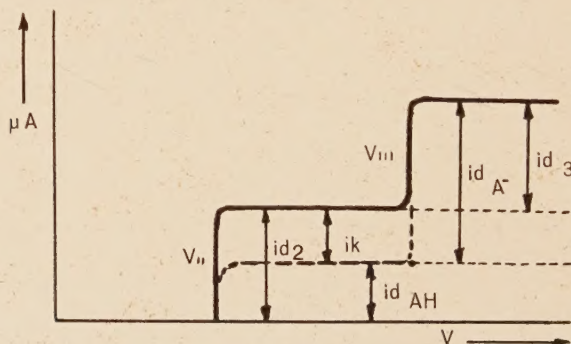


fig. 1. Influence du courant cinétique sur les vagues polarographiques

L'augmentation de la température aura pour effet d'augmenter la constante de diffusion et de ce fait le courant de diffusion i_d . Cet effet se fait sentir de la même façon sur les deux vagues dans le cas d'un équilibre très lent. Par contre, si nous avons à faire à une vitesse de recombinaison suffisante, l'effet de la température jouera sur celle-ci et provoquera une variation importante dans le rapport des sauts, ce qui permettra de prouver que les vagues obtenues pour la nioxime sont dues, en partie du moins, à des effets cinétiques.

b) *Détermination théorique de l'augmentation du courant de diffusion i_d en fonction de la température.*

Cette augmentation peut être calculée théoriquement d'après Kolthoff et Lingane (20) ainsi que Meites (21) à partir de l'équation de Ilkovic (1) donnée ci-dessous:

$$i_d = k \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2,3} \cdot t^{1/6} \quad (1)$$

- i_d = courant de diffusion pur (μA)
 k = constante égale à 605
 n = nombres d'électrons mis en jeu lors de la réduction
 c = concentration de l'ion réductible (millimol/l)
 D = coefficient de diffusion de l'ion réductible (cm^2/sec)
 m = masse de mercure tombant dans la cuve par sec (mgr)
 t = temps de goutte du mercure (sec)

Chaque terme de cette équation est une fonction de la température excepté n . On peut, à partir de cette équation (1) dérivée (2), déterminer le coefficient de température du courant de diffusion.

$$\frac{1}{i_d} \cdot \frac{di_d}{dT} = \frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dT} + \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dT} + \frac{1}{2D} \cdot \frac{dD}{dT} + \frac{2}{3m} \cdot \frac{dm}{dT} + \frac{1}{6t} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (2)$$

On calcule que le coefficient de température des divers termes de cette équation est pour:

- la constante k : + 0,00012 deg^{-1}
 la concentration c : — 0,00025 deg^{-1}
 le coefficient de diffusion D : + 0,02000 deg^{-1}
 la masse m : + 0,00340 deg^{-1}
 le temps de goutte t : négligeable

En combinant toutes les valeurs, on calcule que le coefficient de température du courant de diffusion est d'environ + 0,0130 par degré. En d'autres termes, le courant de diffusion augmente d'environ 1,3% pour une augmentation de température de un degré. Les valeurs admises sont comprises entre 1,3 et 1,6% d'après Kolthoff et Lingane, et ceci aussi bien pour les ions réductibles que pour les composés organiques ne possédant pas de charge.

Nous admettrons pour nos calculs, comme le propose Meites, que toute valeur du coefficient de diffusion dépassant 2 % par degré, fait intervenir outre le courant de diffusion un courant cinétique.

c) *Détermination expérimentale du coefficient de température T_c .*

Pour calculer le coefficient de température à partir des valeurs pratiques, nous utilisons la formule (3) proposée par Meites (21):

$$T_c = \left(\frac{id_{T'}}{id_T} \right) \frac{1}{\Delta T} - 1 \quad (3)$$

T_c = coefficient de température du courant de diffusion (deg^{-1})

$id_{T'}$ = courant de diffusion maximum à la température T' (μA)

id_T = courant de diffusion maximum à la température T (μA)

ΔT = élévation de la température: $\Delta T = T' - T$

Cette formule nous donne donc le coefficient de température pour un courant de diffusion maximum de base id_T . Nous pouvons représenter ces différents facteurs par la figure 2.

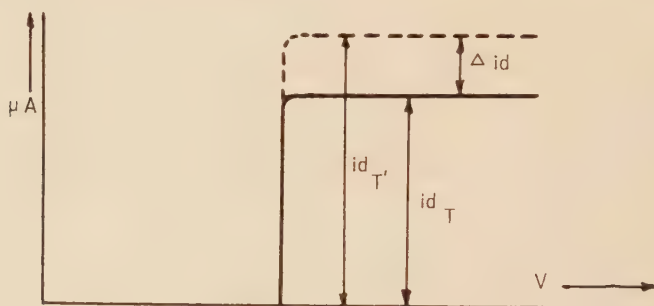


fig. 2. *Influence de la température sur une vague polarographique*

Si nous voulons calculer le coefficient de température en pour cent par degré nous aurons à appliquer la formule (4):

$$T_c \% = \frac{T_c \cdot 100}{id_T} \quad (4)$$

Sur la base de ces faits, nous avons effectué quelques mesures afin d'étudier le comportement de la nioxime lors de sa réduction polarographique à diverses températures.

Préparation des solutions. —

Nous avons utilisé pour la préparation de toutes nos solutions des produits Merck pro anal et de l'eau bidistillée. La solution de nioxime 1/100 M utilisée pour ces études polarographiques est préparée à partir de la nioxime synthétisée dans nos laboratoires par Mr D.-T.-E. Fokianos, selon la méthode de Rauh, Smith, Banks et Diehl (22). Son point de fusion est de 186° C.

Les solutions tampons sont préparées d'après l'ouvrage de Clark (23). Leur composition est la suivante:

pH	composition
1,9	50 ml KCl M/5 + 10,5 ml HCl N/5 dilué à 200 ml
3,1	50 ml biphthalate K M/5 + 20,5 ml HCl N/5 dilué à 200 ml
3,9	50 ml biphthalate K M/5 + 0,4 ml NaOH N/5 dilué à 200 ml
5,0	50 ml biphthalate K M/5 + 46 ml NaOH N/5 dilué à 200 ml
7,1	50 ml KH_2PO_4 M/5 + 30 ml NaOH N/5 dilué à 200 ml
8,0	50 ml H_3BO_3 M/5 + 4 ml NaOH N/5 dilué à 200 ml
9,0	50 ml H_3BO_3 M/5 + 21,3 ml NaOH N/5 dilué à 200 ml
10,0	50 ml H_3BO_3 M/5 + 43,9 ml NaOH N/5 dilué à 200 ml
10,9	51 ml glycine N/10 + 49 ml NaOH N/10
12,0	45 ml glycine N/10 + 55 ml NaOH N/10

La valeur des pH indiqués correspond à la valeur après contrôle au pH-mètre Beckman modèle H2.

Thermostatisation des cuves polarographiques. —

Nous avons travaillé à température constante en utilisant le système représenté par la figure 3.

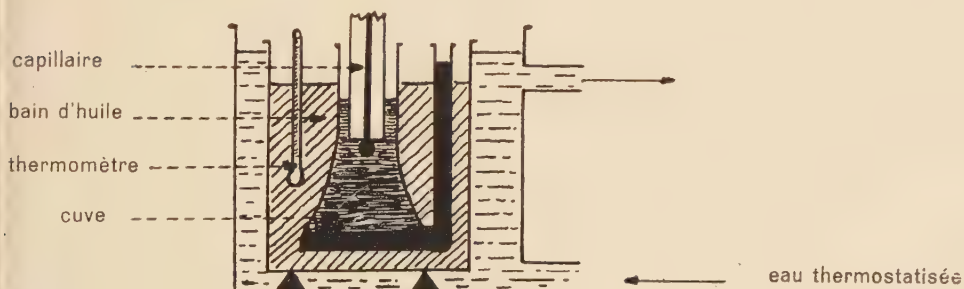


fig. 3. Thermostatisation des cuves

La température du bain d'huile reste constante pour toutes les mesures. Nous avons enregistré des variations qui sont toutes restées inférieures à $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

Conditions de travail. —

Le polarographe utilisé est un appareil Sargent modèle XXI. Les solutions à polarographier sont préparées de la manière suivante. Dans un ballon jaugé de 10 ml on introduit :

1 ml de la solution de nioxime 1/100 M

2 gouttes de gélatine 0,04 %

puis on complète à 10 ml avec la solution tampon. On introduit la solution dans une cuve polarographique et on fait passer un courant d'azote pendant 15 minutes. Tous les polarogrammes sont effectués dans un intervalle de temps ne dépassant pas 60 minutes après la dilution avec la solution tampon.

Résultats obtenus à 20°C . —

Le tableau I relate les valeurs que nous avons obtenues. En comparant la figure 4 représentant les vagues obtenues par Wenger, Monnier et Bachmann (15) à la figure 5 obtenue par nous-mêmes, nous constatons la concordance des mesures.

Figure 4, intersection de V_{II} avec V_{III} au pH de 7,65

Figure 5, intersection de V_{II} avec V_{III} au pH de 7,60

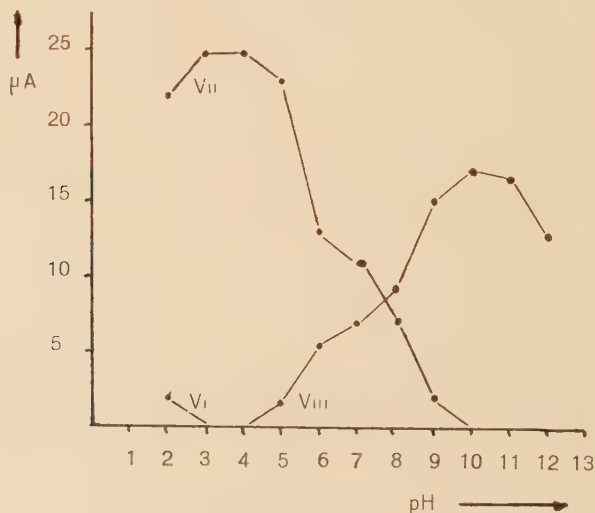


fig. 4. Courbes obtenues pour des solutions fraîches par W. Bachmann (15)

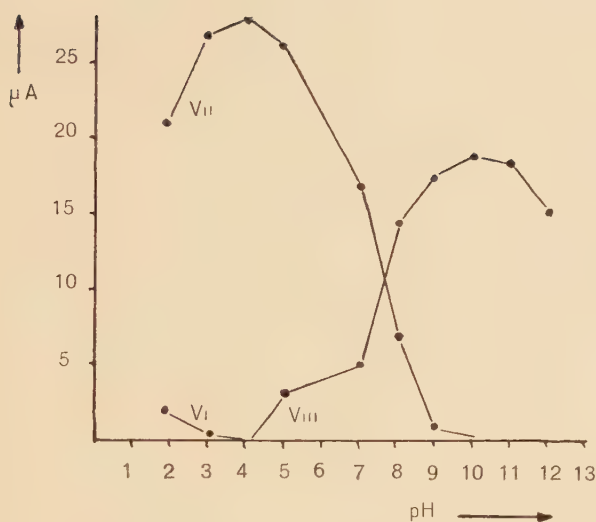


fig. 5. Courbes obtenues pour des solutions fraîches à 20° C
par nous-mêmes

En comparant ces deux figures à la figure 6, obtenue par Calzolari et Furlani (11) nous observons une divergence dans l'allure des courbes, due certainement à ce que ces auteurs ont travaillé à une température plus élevée ou avec des solutions vieilles.

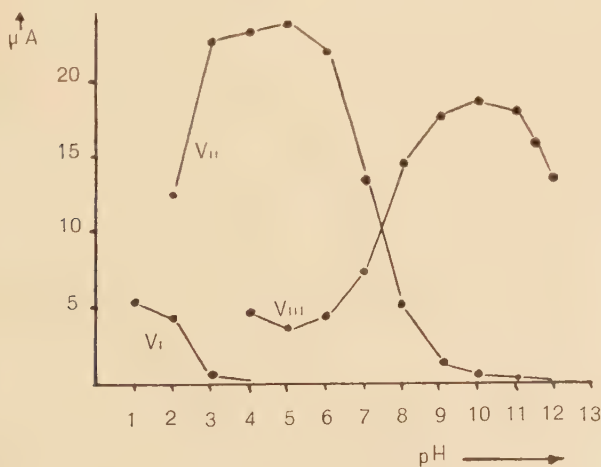


fig. 6. Courbes obtenues par Calzolari et Furlani (11)

Par contre, l'intersection des vagues V_{II} et V_{III} soit le pK apparent reste le même:

Figure 6, intersection de V_{II} avec V_{III} au pH de 7,60.

TABLEAU I

Valeur de $E_{1/2}$ et de id par rapport à l'électrode solution¹Hg, obtenu lors de la réduction polarographique de l'oxime à diverses températures

concentration de la solution de nioxime: $0,14 \cdot 10^{-3}$ gr/ml de solution

damping: 2

sensibilité: $0,2 \mu A/mm$

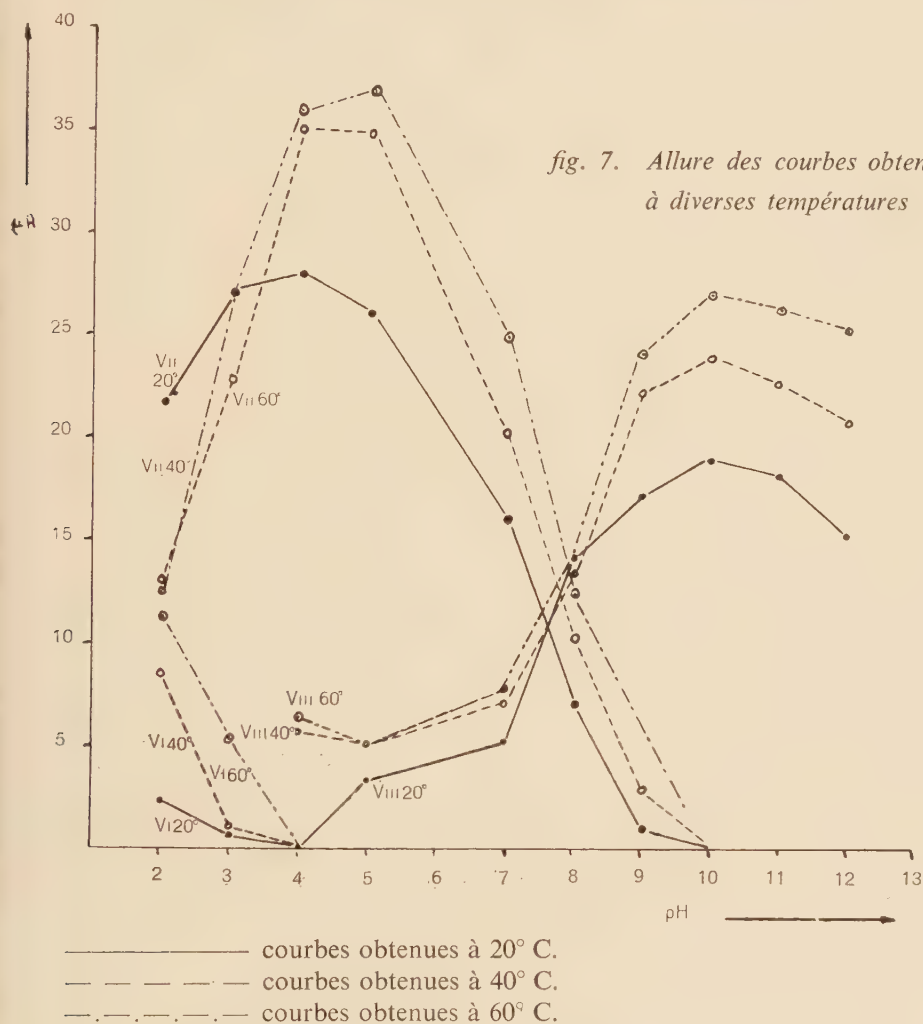
unités: $E_{1/2}$ en volts, id en μA

voltage: 0—2 V

pH	VAGUE VI						VAGUE VII						VAGUE VIII					
	20°		40°		60°		20°		40°		60°		20°		40°		60°	
	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id	$E_{1/2}$	id
1,9	0,49	2,2	0,52	8,6	0,53	11,2	0,80	21,6	0,83	13,0	0,88	11,8	—	—	—	—	—	—
3,1	0,58	0,6	0,55	0,8	0,60	5,4	0,85	27,2	0,92	23,6	1,00	27,0	—	—	—	—	—	—
3,9	—	—	—	—	—	—	1,17	28,1	1,19	35,2	1,19	36,2	—	—	1,71	5,8	1,70	6,0
5,0	—	—	—	—	—	—	1,24	26,2	1,24	35,2	1,15	37,0	1,70	3,5	1,71	5,0	1,70	5,0
7,1	—	—	—	—	—	—	1,26	16,0	1,28	20,4	1,31	25,2	1,70	5,4	1,72	7,0	1,71	7,0
8,1	—	—	—	—	—	—	1,23	7,1	1,22	10,2	1,24	12,4	1,63	14,5	1,65	13,6	1,65	14,0
9,0	—	—	—	—	—	—	1,15	1,0	1,32	3,0	—	—	1,56	17,5	1,78	22,4	1,56	24,0
10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,52	19,2	1,52	24,2	1,50	27,0
10,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,50	18,6	1,50	23,0	1,50	26,0
12,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,49	15,6	1,49	21,0	1,50	25,0

Résultats obtenus à 40 et 60° C. —

Le tableau I nous indique les valeurs obtenues. La figure 7 représente l'allure des courbes à 20, 40 et 60° C. Le point d'intersection de la vague V_{II} avec la vague V_{III} reste inchangé.



Le calcul des coefficients de température, tableau II, exclu l'existence d'un courant de recombinaison pour les vagues V_{II} et V_{III} . Seule pour la vague V_I les valeurs dépassent 2%, ce qui n'est pas dû à la présence

d'un courant cinétique mais à un déplacement d'équilibre entre deux formes isomériques de la nioxime, qui se stabilise sous l'action de la chaleur ou avec le temps (voir chapitre 2 Dc).

Figure 7 : intersection de V_{III} avec V_{II} à 40° au pH de 7,75.

intersection de V_{II} avec V_{III} à 60° au pH de 7,80.

Le calcul des coefficients de température indiqué au tableau II. est effectué au moyen des formules (3) et (4) mentionnées en page 10.

TABLEAU II

Coefficient de température à divers pH de 20—40° et de 20—60° C.

pH	VAGUE No I		VAGUE No II		VAGUE No III	
	20—40°	20—60°	20—40°	20—60°	20—40°	20—60°
	Tc %	Tc %	Tc %	Tc %	Tc %	Tc %
1,9	3,2	2,0	< 1	< 1	—	—
3,1	2,1	9,0	< 1	< 1	—	—
3,9	—	—	0,04	< 0,04	—	—
5,0	—	—	0,08	< 0,08	0,5	0,5
7,1	—	—	0,08	< 0,08	0,2	0,2
8,1	—	—	0,25	< 0,25	< 1	< 1
9,0	—	—	—	—	0,08	0,07
10,0	—	—	—	—	0,07	< 0,07
10,9	—	—	—	—	0,05	0,05
12,0	—	—	—	—	0,10	0,80

d) *Constatations.*

Il n'existe aucun courant cinétique ou de recombinaison lors de la réduction polarographique de la nioxime.

L'influence de la température sur la réduction est exactement la même que celle du temps observée par W. Bachmann (14, 15). Il y a une stabilisation qui se produit en ce sens que la vague V_I augmente sous l'influence de la température, tandis que la vague V_{II} diminue. Cette concordance de l'influence de la température et du temps est représentée par la figure 8. Une anomalie s'observe toutefois au début de la vague V_{II} de notre courbe, anomalie qui s'apparente à celle de la vague V_{II} de la figure 6 représentant les courbes obtenues par Calzolari et Furlani (11).

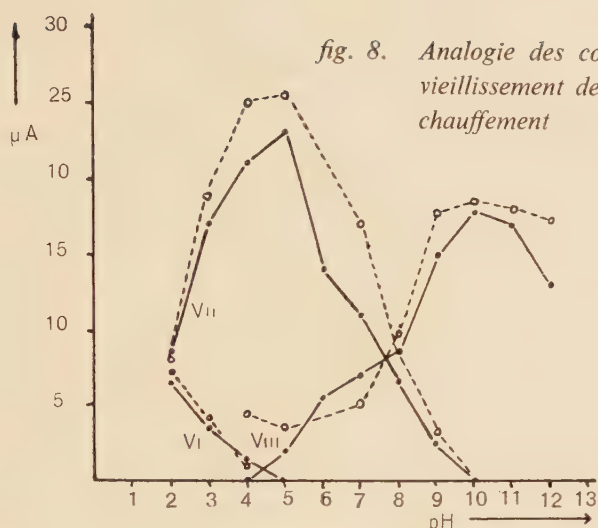


fig. 8. Analogie des courbes obtenues par vieillissement de la nioxime et par chauffage

— courbes obtenues par W. Bachmann (15) après 48 heures.
 - - - courbes obtenues par nous par réduction de 30 % des vagues mesurées à 60° C.

C. Influence du temps de goutte sur les vagues polarographiques.

a) Généralités.

Kolthoff et Lingane (24) ont démontré que le courant cinétique pur dépendait de la surface de la goutte de mercure. Dans le cas extrême d'un courant cinétique, il devient proportionnel à la surface de la goutte ou à $m^{2/3} t^{1/6}$ et de ce fait le courant sera indépendant de la hauteur de la colonne de mercure.

D'autre part, le rapport $i_d/m^{2/3} t^{1/6}$ reste constant pour un pH donné quelle que soit la hauteur de la colonne, ce qui est caractéristique pour un courant de diffusion pur.

En nous basant sur ces données, nous avons fait varier le temps de goutte et effectué quelques polarogrammes à divers pH.

b) Conditions de travail.

Les solutions sont préparées exactement de la même manière que pour l'étude faite au chapitre 2 Bc. Dans un ballon jaugé de 10 ml nous introduisons:

0,5 ml de la solution de nioxime 0,01 M

2 gouttes de gélatine 0,04 %

puis nous complétons à 10 ml avec la solution tampon.

c) *Résultats des mesures.*

Le temps de goutte t (sec), la masse m (mg/sec) et les valeurs obtenues pour id ainsi que le rapport $id/m^{2/3} t^{1/6}$ sont données dans le tableau III. La série de mesures A, C, D est faite sur des solutions sans chauffage préalable. Les mesures de la série B sont faites après chauffage à $60^\circ C$ afin d'obtenir la stabilisation de la nioxime en milieu acide.

TABLEAU III

Variation de id et du rapport $id/m^{2/3} t^{1/6}$ avec le temps de goutte

Série	pH	t sec.	m mg/ sec.	Hg mg	$m^{2/3}$	$t^{1/6}$	V_I id	V_{II} id	V_{III} id	$m^{2/3}$ $t^{1/6}$	$id/m^{2/3} t^{1/6}$ V_I	$id/m^{2/3} t^{1/6}$ V_{II}	$id/m^{2/3} t^{1/6}$ V_{III}
A	1,9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	0,8	10,7	—	1,68	0,475	6,35	—
	1,9	4,2	1,7	8	1,42	1,026	0,9	8,7	—	1,46	0,619	5,96	—
	1,9	7,2	1,1	8	1,06	1,033	0,8	6,3	—	1,10	0,730	5,71	—
B	1,9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	4,0	3,1	—	1,68	2,37	1,85	—
	1,9	4,7	1,7	8	1,42	1,026	3,3	2,9	—	1,46	2,26	1,95	—
	1,9	7,2	1,1	8	1,06	1,033	2,5	2,3	—	1,10	2,27	2,08	—
C	5	3,8	2,1	8	1,64	1,022	—	13,9	2,1	1,68	—	8,58	1,25
	5	4,7	1,7	8	1,42	1,026	—	12,3	1,9	1,46	—	8,45	1,30
	5	7,2	1,1	8	1,06	1,033	—	9,8	1,6	1,10	—	8,90	1,46
D	9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	—	0,5	—	1,68	—	0,30	—
	9	3,0	2,7	8	1,94	1,018	—	—	9,1	1,97	—	—	4,61
	9	4,7	1,7	8	1,42	1,026	—	0,4	—	1,46	—	0,28	—
	9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	—	—	8,0	1,68	—	—	4,75
	9	7,2	1,1	8	1,06	1,033	—	0,3	—	1,10	—	0,27	—
	9	6,6	1,3	8	1,19	1,032	—	—	6,3	1,27	—	—	4,95

d) *Constatations.*

ik varie pour un même pH avec le temps de goutte, et le rapport $id/m^{2/3} t^{1/6}$ reste constant.

Pour la série A correspondant aux solutions de nioxime non stabilisées il est évident que nous obtenons des valeurs instables.

Nous pouvons donc à nouveau constater que la réduction polarographique ne donne pas lieu à un courant cinétique. L'instabilité de la nioxime au pH compris entre 1 et 5 nous a incité à entreprendre une étude plus approfondie de la réduction polarographique de la nioxime dans ces régions de pH.

D. *Influence de la chaleur sur la nioxime en solution.*

a) *Conditions de travail.*

Nous avons effectué des mesures sur des solutions de nioxime en milieu tamponné de pH 1 à 4, chauffées au préalable à 70° au bain-marie pendant 20 minutes environ. Les solutions sont préparées de la même manière que déjà décrit dans le chapitre 2 Bc. Les solutions tampons utilisées sont les suivantes:

pH	composition
1,02	solution de HCl 1/10 N
1,42	3 ml glycine 1/10 M + 7 ml HCl 1/10 N
1,93	5 ml glycine 1/10 M + 5 ml HCl 1/10 N
2,61	7 ml glycine 1/10 M + 3 ml HCl 1/10 N
2,93	8 ml glycine 1/10 M + 2 ml HCl 1/10 N
3,68	9,5 ml glycine 1/10 M + 0,5 ml HCl 1/10 N

b) *Résultats des mesures.*

La figure 9 représente les courbes obtenues pour des solutions polarographiées 15 minutes après leur dilution avec la solution tampon. Le graphique 10 représente les courbes obtenues après 20 minutes de préchauffement au bain-marie à 70° C, de la solution de nioxime tamponnée au pH désiré. Les polarogrammes ont été faits après refroidissement de la solution à température ordinaire.

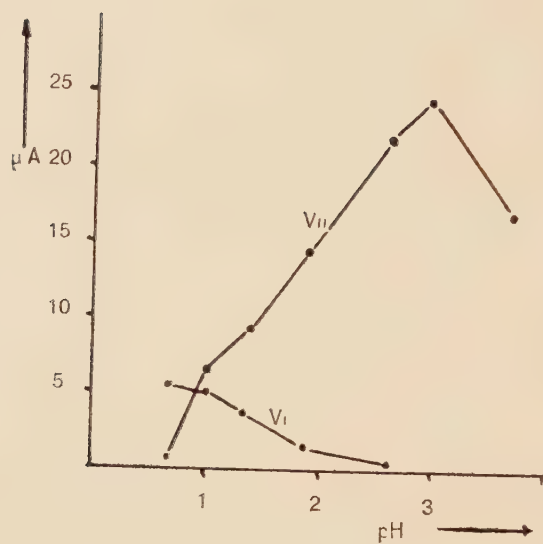


fig. 9

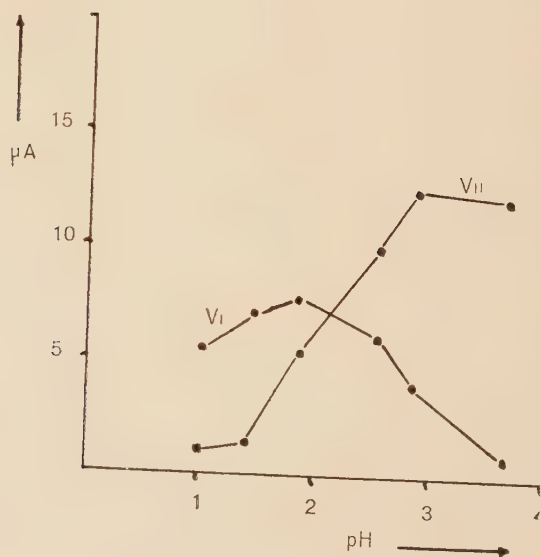
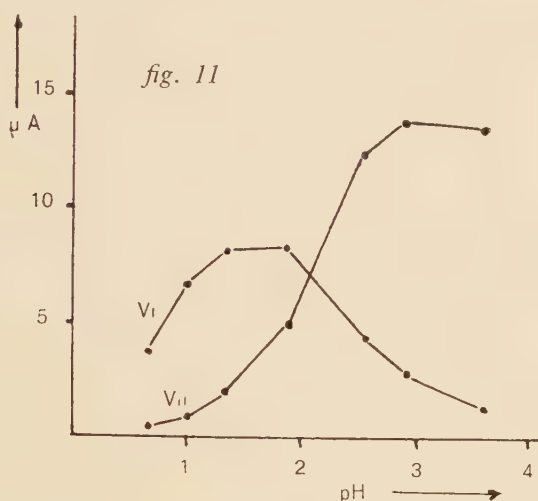


fig. 10

La figure 11 donne les courbes obtenues 48 heures après la dilution de la solution de nioxime par la solution tampon.



c) *Constatations.*

L'effet du préchauffement des solutions de nioxime est le même que celui observé lorsqu'on laisse vieillir les solutions ou lorsqu'on chauffe les solutions au moment de la polarographie (voir chapitre 2 Bc).

Nous constatons une intersection des vagues V_I et V_{II} . Cette intersection varie avec le temps ou la température pour finalement se stabiliser et devenir constante.

Figure 9, intersection pour une solution fraîche au pH 0,95.

Figure 10, intersection pour une solution préchauffée pH 2,08.

Figure 11, intersection pour une solution vieillie pH 2,03.

E. *Comportement de la solution acide après précipitation de la nioxime par le nickel.*

a) *Conditions de travail.*

Les solutions utilisées sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 2 Bc. La solution 0,01 M de $NiCl_2$ est préparée au moyen de $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ Merck pro anal.

La solution tampon de pH 3,4 a la composition suivante: 50 ml de biphtalate K M/5 + 9,9 ml HCl M/5 dilué à 200 ml.

Selon Johnson et Simmon (4) la nioxime précipite quantitativement le nickel à partir de ce pH environ. D'autre part, au pH de 3,4 nous sommes encore en présence de la vague VI pour des solutions préchauffées ou vieilles, tandis que pour des solutions fraîchement préparées cette vague n'existe pas (voir fig. 9, 10, 11).

Dans des flacons jaugés de 10 ml nous introduisons successivement:

solutions	A	B	C	D	E
nioxime 0,01 M (ml)	1,0	1,0	1,0	1,0	—
solution tampon (ml)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
préchauffement (min)	15'	15'	—	—	—
Cl ₂ Ni 0,01 M (ml)	—	1,0	—	—	1,0
et on complète à 10 ml avec la solution tampon pH 3,4.					

Le préchauffement s'effectue pour les solutions A et B dans un bain-marie chauffé par une calotte infra-rouge. Après adjonction du NiCl₂ dans les solutions B, D et E, on complète tous les flacons jaugés à 10 ml avec la solution tampon pH 3,4. On polarographie à la température ordinaire après avoir fait passer pendant 10 minutes un courant d'azote dans la cuve contenant la solution.

b) Résultats des mesures.

Les valeurs obtenues immédiatement et 12 heures après la préparation des solutions, sont données dans le tableau IV. La figure 12 représente l'allure des vagues polarographiques obtenues pour chacune des solutions fraîchement préparées.

id du Ni ↓ est obtenu par soustraction.

TABLEAU IV

solutions	polarographiée immédiat.					polarographiée après 12 h.				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
id vague I (μA)	3,0	3,1	—	—	—	2,9	2,3	2,5	—	—
id vague II (μA)	15,0	0,6	24,0	0,8	—	15,2	0,4	15,8	0,5	—
id du Ni (μA)	—	3,7	—	2,2	6,2	—	3,0	—	2,3	6,1
id du Ni ↓ (μA)	—	2,5	—	4,0	—	—	3,1	—	3,8	—

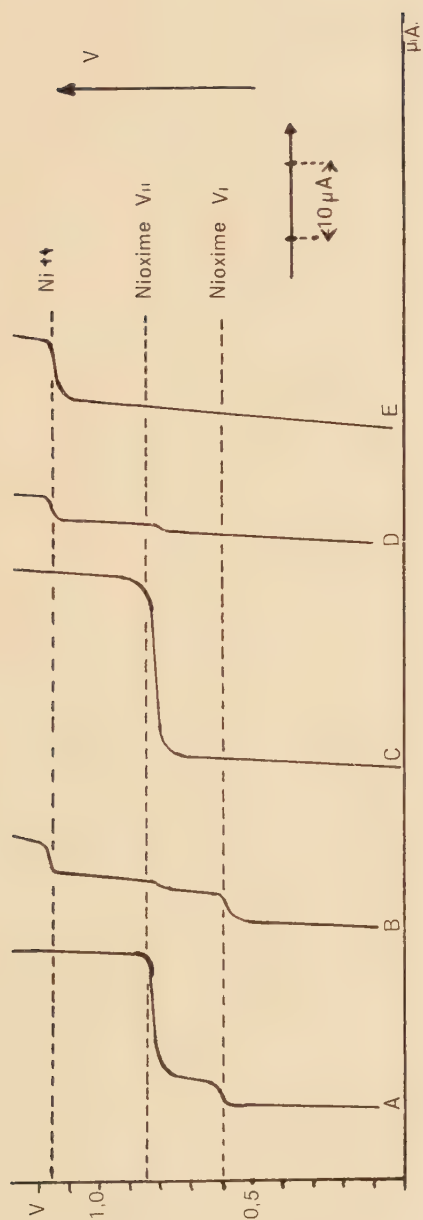


fig. 12. Allure des vagues polarographiques obtenues avec les diverses solutions fraîchement préparées

c) *Constatations.*

Les particules correspondant à la vague V_I n'apparaissent, au pH de 3,4 qu'après préchauffement ou après vieillissement des solutions comme nous l'avons déjà constaté dans les chapitres 2 Bd et 2 Dc.

Les particules donnant naissance à la vague V_{II} précipitent le nickel. Elle se trouvent à l'état de trace dans la solution après précipitation de la Ni-nioxime (voir courbe B et D de la fig. 12).

Les particules donnant naissance à la vague V_I sont inactives vis-à-vis du nickel. Elles se retrouvent inaltérées après l'adjonction du ion métallique (voir courbe B de la fig. 12).

D'autre part, nous constatons, en consultant le tableau IV, que pour nos conditions de travail, le 40 % environ des particules actives donnant lieu à la vague V_{II} se sont transformées par préchauffement en molécules inactives donnant lieu à la vague V_I .

Par préchauffement au pH de 3,4 nous favorisons donc la vitesse de formation des particules V_I jusqu'à atteindre l'équilibre :



En polarographiant les mêmes solutions 12 heures plus tard, nous constatons que les particules V_I , de la solution ou les particules V_{II} ont été précipitées par le nickel après préchauffement, ont diminué (voir tableau IV, solution B). Ce déplacement de l'équilibre en sens inverse du précédent est logique car les particules V_I sont en excès par rapport aux particules V_{II} après la précipitation de ces dernières. Les particules V_I tendent donc à reformer des particules V_{II} afin d'atteindre à nouveau l'équilibre entre les deux formes :



Il est à noter que pendant ces 12 heures, le précipité est resté au contact de la solution. D'autre part, la vague du nickel a également diminué car il s'est reformé de la Ni-nioxime au fur et à mesure que la forme V_{II} apparaît. A la longue, on devrait donc avoir disparition de toute la nioxime, ce que nous confirmons expérimentalement dans l'interprétation des polarogrammes reproduits dans le Hors Texte à la fin de ce chapitre.

F. *Comportement de la nioxime en solution basique avant et après sa précipitation par le nickel.*

En milieu alcalin, la nioxime est stable, la vague V_{III} reste constante après préchauffement (voir figure 13).

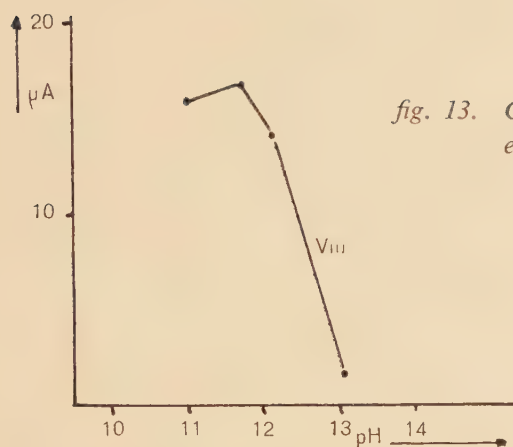


fig. 13. Comportement de la nioxime en milieu alcalin

La solution ne présente plus aucune vague due à la nioxime après précipitation du complexe Ni-nioxime avec un excès de nickel. D'autre part, nous avons remarqué que le complexe est soluble en milieu fortement alcalin.

G. Influence des rayons ultra-violets.

a) Conditions de travail.

Les solutions sont préparées comme pour l'étude effectuée au chapitre 2 Bc. La solution avant d'être polarographiée est introduite dans une cuve de quartz rectangulaire de 1 cm de longueur, 3 cm de largeur et de 4,5 cm de hauteur. Cette cuve est exposée aux rayons d'une lampe à mercure sans écran. On introduit alors cette solution dans une cuve polarographique et après passage d'un courant d'azote pendant 10 minutes, on effectue la polarographie.

b) Résultat des mesures.

Le résultat des diverses mesures est donné dans le tableau V. Une irradiation à pH 9 d'une durée plus longue que 30 minutes, provoque la destruction de la nioxime. Plus aucune vague caractéristique n'est visible. Ce serait une façon de l'éliminer.

c) Constatations.

En milieu acide (pH 3), l'influence des rayons ultra-violets sur la solution tamponnée de nioxime, est la même que celle du préchauffement (voir chapitre 2 Ec). Cette influence est toutefois plus prononcée, c'est-à-dire que le rapport V_I/V_{II} est plus grand par irradiation. Avec le temps, ces solutions se stabilisent en ce sens que le rapport V_I/V_{II} diminue pour atteindre l'équilibre constaté par préchauffement.

En milieu alcalin (pH 9), l'irradiation provoque la destruction plus ou moins rapide de la nioxime. Suivant le temps d'irradiation, et en amenant le pH de la solution de 9 à 3 en acidifiant, on peut constater l'existence d'une vague à un potentiel ou se forme, en milieu acide, la vague VI. La vague VII est inexistante.

TABLEAU V

Valeurs de $E_{1/2}$ et de id lors de la réduction polarographique de la nioxime après irradiation par les rayons ultra-violets

concentration de la solution en nioxime: $0,17 \cdot 10^{-3}$ gr/ml de solution.

damping: 2

sensibilité: $0,2 \mu\text{A/mm}$

voltage: 0-2 v.

temps d'irradiation: t'

polarogrammes effectués: 15', 24 h, 48 h et 72 h après la préparation des solutions.

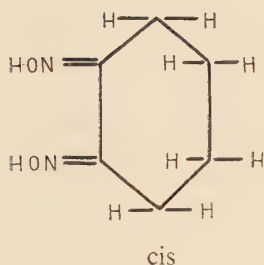
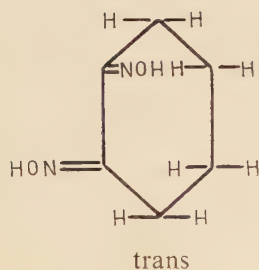
pH des solutions: 3

t = 15'					t = 24 h				t = 48 h				t = 72 h			
	I		II		I		II		I		II		I		II	
t'	E ½	id	E ½	id	E½	id	E½	id	E½	id	E½	id	E½	id	E½	id
15'	0,60	3,6	0,96	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30'	0,62	3,8	0,96	5,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45'	0,60	3,9	1,10	3,8	0,6	3,1	0,96	5,8	0,6	2,8	0,96	6,1	0,6	2,8	0,96	6,0
60'	0,60	3,8	1,00	3,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75'	0,62	3,8	1,02	2,3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6	3,0	0,95	6,0
90'	0,60	3,8	1,02	2,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
105'	0,61	3,2	1,00	1,7	0,6	2,9	0,96	3,2	0,6	2,9	0,95	3,6	0,6	2,8	0,94	3,4
120'	0,61	3,5	1,01	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

H. Stéréoisomérisation de la nioxime.

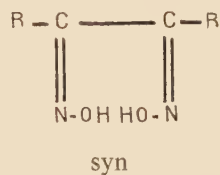
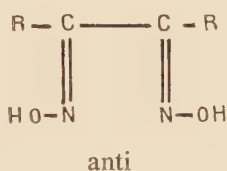
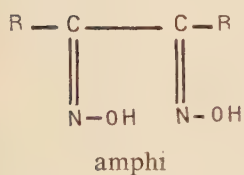
a) Stéréoisomérisation due à sa structure cyclohexanique.

Selon Karrer (25), les dérivés disubstitués en ortho du cyclohexane peuvent théoriquement exister sous diverses formes stéréoisomériques. Si les substituants sont identiques, ce qui est le cas pour la nioxime, ils peuvent se trouver en position cis ou trans.

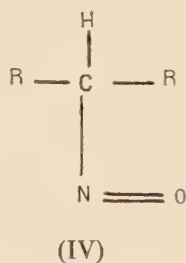
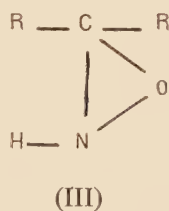
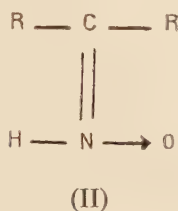
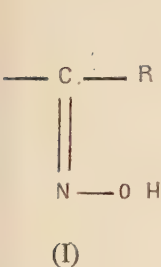


b) *Stéréoisomérisie due à sa structure éthylénique.*

La nioxime étant une dioxime symétrique, c'est-à-dire que les radicaux placés à gauche et à droite des deux atomes de carbone portant la fonction oxime, sont identiques. Ceci implique selon Grignard (26) l'existence théorique de trois formes stéréochimiques différentes :



Pour les oximes simples on peut encore envisager d'autres types d'isomères qui pourraient évidemment aussi entrer en ligne de compte pour les dioximes :

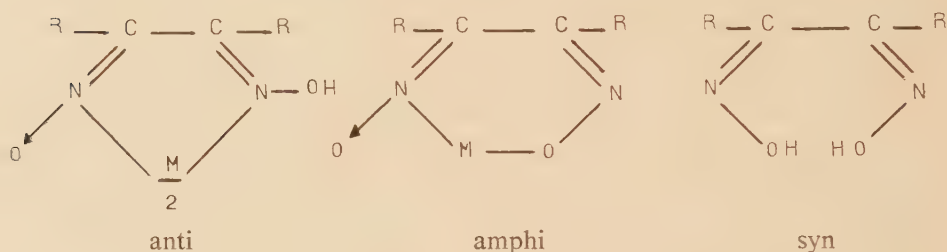


Des études ont toutefois démontré (26) qu'on se trouvait en général en présence d'une liaison éthylénique et d'un groupement -OH pour la plupart des oximes étudiées, ce qui exclurait les formes II, III et IV.

D'autre part, la dissociation électrolytique de ces diverses formes isomériques donne lieu à des vagues polarographiques qui sont certainement différentes les unes des autres, suivant le nombre d'électrons mis en jeu lors de leur réduction. De ce fait, la complexité de l'origine des diverses vagues est encore accrue.

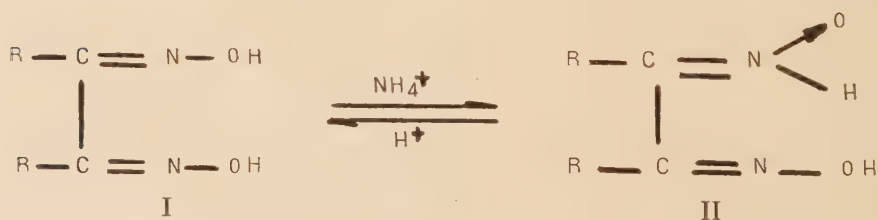
c) *Formation de complexes métalliques des divers stéréoisomères.*

Les anti-dioximes forment très facilement des complexes avec divers métaux. Les amphy-dioximes donnent des complexes, plus particulièrement avec le nickel et avec le fer. Ils se rencontrent plus rarement. Les syn-dioximes ne forment pas de complexe.



d) *Tautomérisme de la nioxime.*

Nous venons de voir que la réactivité des dioximes est due à l'arrangement stérique des groupements oximes. Il a été démontré que la formation des complexes internes avec les métaux était due, en général, à l'isomère « anti ». Il est toutefois étonnant que cette forme, dont les groupements -OH sont opposés l'un à l'autre, soit active. Feigl (34) suppose la présence, en milieu légèrement acide, de l'équilibre tautomère suivant:



Les métaux réagiraient avec la forme II qui possède un « hydrogène salifiable », tandis qu'ils resteraient inactifs vis-à-vis de la forme I.

II La diméthylglyoxime, par exemple, ne réagit pas avec le Ni^{++} en milieu légèrement acide du fait que la forme I domine dans ce milieu. En milieu ammoniacal par contre, l'équilibre est déplacé en faveur de la forme II et la Ni-diméthylglyoxime précipite. L'équilibre est donc fonction du pH. Le Pd^{++} par contre réagit avec ce réactif en milieu acide, du fait que le complexe obtenu a une telle stabilité qu'il déplace l'équilibre, à l'encontre du pH, en faveur de la forme II.

Nous avons pour notre part, observé que la vague V_I était, dans le cas de la réduction polarographique du filtrat obtenu après précipitation de la nioxime par le Ni^{++} (chapitre II Ea), plus grande que dans le cas de la réduction du filtrat obtenu après précipitation de la nioxime par le Pd^{++} , dans les mêmes conditions. Ce fait ne permet toutefois pas d'émettre une hypothèse sur l'origine de la vague V_I basée sur cet équilibre tautomère. Il semble en effet impossible que l'on puisse, par polarographie, séparer et identifier deux formes tautomères de cette configuration.

I. Hypothèse sur l'origine des vagues V_I , V_{II} et V_{III} .

Comme nous venons de le voir, il existe trois formes stéréoisomériques importantes pour les dioximes.

La nioxime forme avec le nickel un complexe dû à sa forme « anti » puisqu'elle se combine à raison de deux molécules de réactif pour une du métal. Ce fait est confirmé par les essais potentiométriques effectués par W. Bachmann (14, 15) ainsi que par nous même par polarographie (voir hors texte, interprétation des polarogrammes reproduits). D'autre part, la structure « syn » des dioximes est sans action vis-à-vis des ions métalliques.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse selon laquelle les molécules inactives vis-à-vis du nickel donnant lieu à la vague V_I , seraient formées par l'isomère « syn » de la nioxime, tandis que les molécules actives donnant naissance à la vague V_{II} , seraient la nioxime dérivant du type « anti ».

Ainsi, les intersections des vagues n'auraient plus aucune analogie avec les constantes de dissociations vraies de la nioxime.

J. Conclusion.

Nous avons, dans ce chapitre, pu démontrer que la réduction polarographique de la nioxime ne donne pas lieu à un courant cinétique, mais bien à un courant de diffusion pur, dont chaque vague représente une forme bien déterminée.

L'origine des vagues peut être due à la réduction de diverses formes stéréoisomériques de la nioxime. Entre autres, la vague V_I peut provenir de la réduction de l'isomère « syn » de la nioxime. Bien que les vagues

V_I et V_{II} se comportent vis-à-vis du Ni comme provenant de l'isomère « anti », il est impossible que les deux aient cette même origine. Il se pourrait que l'une d'entre elles provienne d'une forme isomérique ayant les mêmes propriétés vis-à-vis du Ni que la forme « anti », et que nous ne l'ayons pas trouvée dans la littérature que nous avons consultée.

Enfin, l'intersection des vagues V_I , V_{II} et V_{III} n'a aucune analogie avec les constantes de dissociation vraies de la nioxime du fait que ces vagues ne sont pas dues aux particules RH_2 , RH^- et R^{2-} de la nioxime. De ce fait, il nous est impossible de retrouver, par la méthode habituellement utilisée en polarographie les vraies valeurs de ces constantes.

CHAPITRE TROIS

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COMPLEXE Ni-NIOXIME

A. *Extraction du complexe par les solvants organiques.*

a) *Préparation des solutions.*

Pour cette étude nous avons préparé une solution de NiCl_2 0,01 M, produit Merck « Cobaltfrei », une solution de nioxime 0,01 M, produit par la maison Fluka selon la méthode de Rauh, Smith, Banks et Diehl (22). Son point de fusion est de 185°C . Les solvants organiques choisis sont peu ou très peu miscibles à l'eau. Les solutions aqueuses de nickel ont été tamponnées au pH 7 par le mélange suivant: 50 ml $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ M/5 + 29,63 ml NaOH M/5 dilué à 200 ml.

b) *Condition de travail.*

Dans un tube à centrifuger de 20 ml, nous introduisons 2 ml de la solution tampon, 0,5 ml de la solution de NiCl_2 et précipitons le nickel par 1,5 ml de la solution de nioxime. Après adjonction de 5 ml de solvant, nous secouons la solution pendant 3 minutes, puis introduisons le tube à centrifuger dans un becher contenant de l'eau à 80°C afin de favoriser la dissolution du complexe dans le solvant organique. Après 5 minutes, nous laissons la solution se refroidir à la température du laboratoire, soit environ 20°C .

Pour éliminer les dernières gouttes d'eau contenues dans le solvant, nous centrifugeons au moyen d'une centrifugeuse à main pendant quelques minutes. On obtient ainsi deux couches limpides bien séparées. Il est alors possible de se rendre compte, qualitativement, de l'effet du solvant en se basant sur la coloration de celui-ci. Il devient jaune par dissolution du complexe.

c) *Constatations.*

Pour tous les solvants organiques énumérés plus bas, la Ni-nioxime se trouve entièrement dans la phase organique au pH de 7 de la solution aqueuse, à l'état de suspension ou en solution.

Selon le solvant utilisé, la Ni-nioxime se comporte différemment. Comme nous le citons dans le tableau VI, certains dissolvent le complexe en prenant une teinte jaune. D'autres présentent l'effet Tyndall, le complexe est donc en suspension. Le précipité se rassemble, plus ou moins vite, au voisinage de l'interface tout en restant entièrement dans la phase organique.

d) *Solvants dans lesquels le complexe se trouve à l'état dissout.*

alcool benzilique
phénol
quinoléine

Le complexe est plus soluble dans la quinoléine que dans le phénol, il a la solubilité la plus faible dans l'alcool benzylique. Le sel de Ni, la solution tampon et la solution de nioxime ne colorent pas les solvants organiques en jaune, ils ne perturbent donc pas la coloration due à la dissolution du complexe.

e) *Solvants dans lesquels le complexe se trouve en suspension.*

Suspension stable plus de 30 minutes :

cyclohexanol	toluène
méthylcyclohexanol	trichloréthylène
benzène	alcool amylique

Suspension instable, le complexe s'amassant rapidement à la surface de séparation :

méthyléthylcétone	éther
cyclohexanone	chloroforme
acétylacétone	pentachloréthane
cyclohexane	tributylphosphate

f) *Comportement de la Co-nioxime et de la Fe-nioxime.*

Le cobalt et le fer forment également des complexes avec la nioxime. Ces complexes sont très solubles dans l'eau et gênent la précipitation quantitative de la Ni-nioxime. Il est donc intéressant d'étudier le comportement des complexes obtenus avec ces deux éléments lors de l'extraction de la Ni-nioxime.

Pour les mêmes conditions de travail que décrit dans le chapitre III Ab, la Co-nioxime et la Fe-nioxime sont solubles dans l'eau et colorent celle-ci en brun. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VI.

g) *Constatations.*

De tous les solvants étudiés, aucun ne permet une solubilisation de la Ni-nioxime sans que les complexes du Co et du Fe ne passent avec le Ni dans la phase organique.

Par contre, le complexe Fe-nioxime peut être séparé, par extraction, du complexe Co-nioxime au moyen des solvants suivants: cyclohexanone, méthylcyclohexanol et cyclohexanol.

Le précipité de Ni-nioxime, passant sous forme de suspension de la phase aqueuse dans la phase organique, il est possible d'envisager une séparation quantitative du nickel basé sur ce phénomène.

TABLEAU VI

solubilité des complexes Fe-, Co- et Ni-nioxime dans divers solvants organiques

Solvants	Fe-nioxime	Co-nioxime	Ni-nioxime
alcool benzylique	soluble	soluble	soluble
cyclohexanol	insoluble	soluble	suspension
méthylcyclohexanol	insoluble	soluble	suspension
méthyléthylcétone	soluble	soluble	suspension
benzène	insoluble	insoluble	suspension
toluène	insoluble	insoluble	suspension
cyclohexanone	insoluble	soluble	suspension
quinoléine	soluble	soluble	soluble
trichloréthylène	insoluble	insoluble	suspension
cyclohexane	insoluble	insoluble	suspension
chloroforme	insoluble	insoluble	suspension
pentachloréthane	insoluble	insoluble	suspension
éther	insoluble	insoluble	suspension

Il est à retenir que la coloration jaune obtenue par la solubilisation de la Ni-nioxime dans la quinoléine pourrait servir au dosage colorimétrique de cet élément en l'absence de fer et de cobalt.

La coloration brune-jaune obtenue soit dans la phase aqueuse soit dans la phase organique par la solubilisation des complexes du fer ou du cobalt pourrait servir au dosage colorimétrique de ces éléments.

B. Séparation de la Ni-nioxime par sa mise en suspension.

a) Etude quantitative.

Principe. —

Cette étude a été faite en appliquant la méthode suivante: la Ni-nioxime après avoir passé en suspension dans le solvant organique est décomposée par un acide fort. Le Ni repasse en solution aqueuse. Celui-ci est alors dosé quantitativement par colorimétrie.

Mode opératoire. —

Dans un tube à centrifuger nous introduisons 5 ml de solution tampon pH 7 dont la composition est donnée dans le chapitre 2 Bc, 0,5 ml d'une solution de Cl_2Ni 0,01 M et 1 ml de nioxime 0,8 %.

Nous laissons se former le précipité de Ni-nioxime pendant 10 minutes environ, puis extrayons le complexe avec le solvant organique voulu. La phase aqueuse est séparée après centrifugation. En agitant le solvant avec 5 ml de HCl 5 N, le précipité se décompose et le Ni passe dans la solution aqueuse. La solution aqueuse est séparée et le solvant lavé avec 2 fois 5 ml d'eau distillée. Les phases aqueuses sont alors réunies et le Ni dosé par la méthode de Ferguson et Banks (16) soit par la méthode que nous décrivons dans le chapitre 5.

b) Constatations.

Le tableau VII résume les résultats des divers essais. La méthode de dosage du Ni utilisée est celle donnée par Ferguson et Banks (16).

TABLEAU VII

γ Ni ajouté	solvant utilisé	γ Ni trouvé	erreur en %
292,5	trichloréthylène	290	0,8
292,5	toluène	291	0,8
292,5	alcool amylique	288	1,3
292,5	benzène	292	0,3
292,5	cyclohexanol	291	0,8

Il est donc possible, par cette méthode, de séparer quantitativement le nickel de ces solutions aqueuses, par formation du complexe Ni-nioxime en faisant passer ce complexe sous forme de suspension dans un solvant organique approprié. L'erreur n'a jamais dépassé 1,5 %. Elle est due aux pertes lors du lavage et de la séparation des phases.

C. Séparation de la Ni-nioxime par sa mise en solution.

a) Etude quantitative de la séparation par dilution dans la quinoléine.

Les solutions utilisées et le mode opératoire suivi pour cette étude sont identiques à ceux décrits dans le chapitre 5 B. On dose directement par colorimétrie le complexe en solution dans ce solvant (voir chapitre 5 E).

Nous constatons que la séparation du Ni par solubilisation de la Ni-nioxime dans la quinoléine est quantitative. Les résultats sont donnés dans le tableau XI au chapitre 5 E.

b) *Détermination de la solubilité du complexe dans la quinoléine.*

Les essais préliminaires à l'étude colorimétrique de la solution Ni-nioxime dans la quinoléine (voir chapitre 5 Bb) nous ont permis de déterminer la solubilité du complexe dans ce solvant. Nous sommes arrivés à la conclusion que cette solubilité était de 5 γ de Ni par ml de quinoléine hydratée.

c) *Etude quantitative et colorimétrique de la séparation par mise en solution dans le phénol.*

La séparation de la Ni-nioxime au moyen du phénol est quantitative, la coloration obtenue est stable. Le coefficient d'extinction molaire de la solution est de 2000. La méthode serait un peu plus sensible que celle à la quinoléine, elle n'a toutefois pas retenu notre attention du fait que le phénol, en solution aqueuse, brunit rapidement.

D. *Sélectivité des méthodes de séparation par extraction directe.*

a) *Généralités.*

Le dosage direct du Ni au moyen de la nioxime par la méthode colorimétrique proposée par Johnson et Simmon (4), dépend de divers facteurs que nous citerons dans le chapitre 5 Gb. D'autre part, certains ions gênent le dosage direct, il est donc nécessaire d'envisager une extraction soit des ions gênants, soit de la Ni-nioxime elle-même.

Pour le dosage colorimétrique du nickel que nous proposons dans le chapitre 5, les mêmes ions gênent la mesure de la densité optique de la solution de quinoléine.

Ces ions sont les suivants: Fe^{+++} , Fe^{++} , Co^{++} , Cu^{++} , Bi^{+++} , Pd^{++} , Cr^{6+} , UO_2^{++} , Sn^{4+} , Hg_2^{++} , Sb^{+++} .

En très faible proportion, ces ions gênent peu, soit qu'ils ne colorent pas la solution d'une façon appréciable, soit que leur interférence peut être diminuée en les complexant.

L'interférence due au Fe^{++} est évitée en l'oxydant en Fe^{+++} et en le complexant soit par le citrate d'ammonium soit par une solution de tartrate en milieu alcalin.

L'interférence du Co^{++} est éliminée en le complexant par une solution de chlorure d'ammonium en milieu ammoniacal.

L'interférence provenant du Cu^{++} , est éliminée en travaillant en milieu ammoniacal.

En travaillant en milieu tartrique on évite l'interférence due au Bi^{+++} .

Malheureusement, dès que ces ions sont en fortes proportions, leur masquage devient impossible. Dans ce cas il faudra donc procéder à une séparation.

b) Sélectivité de l'extraction sous forme de suspension.

Cette méthode de séparation est très sélective du fait que les ions formant avec la nioxime un complexe soluble en milieu aqueux, ne passeront pas avec la Ni-nioxime dans certains solvants organiques comme par exemple le benzène ou le toluène (voir tableau VI, chapitre 3 Ag).

On sépare ainsi la Ni-nioxime de tous les ions gênants mentionnés ci-dessus à l'exception du Bi^{+++} , du Pd^{++} et des ions Sn^{4+} , Sb^{3+} et Hg_2^{++} lorsqu'ils sont présents en forte proportion. La cause de leur interférence est donnée dans le tableau VIII du chapitre 4 E.

c) Sélectivité de l'extraction par mise en solution.

Cette méthode de séparation est moins sélective que la précédente, car comme nous l'avons constaté dans le chapitre 3 Ag, le Co et le Fe sont extraits en même temps que le Ni. Les ions interférents sont donc ceux mentionnés ci-dessus sous a).

HORS-TEXTE

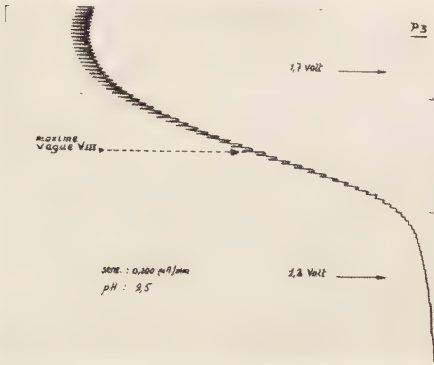
A. *Reproduction de quelques polarogrammes.*

Fig. 1

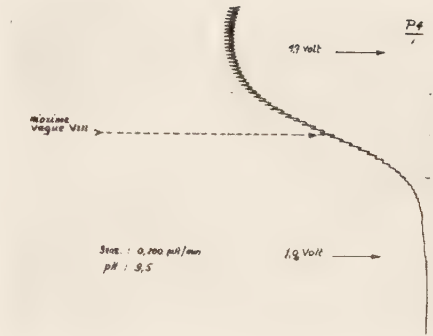


Fig. 2

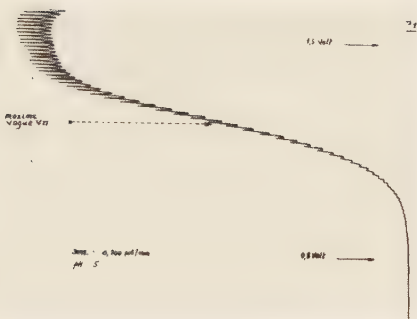


Fig. 3

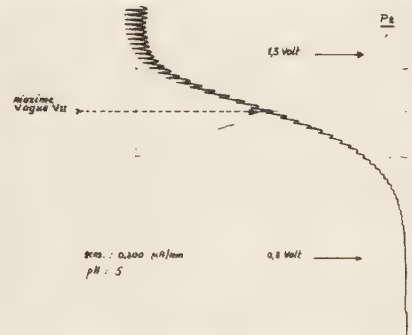


Fig. 4

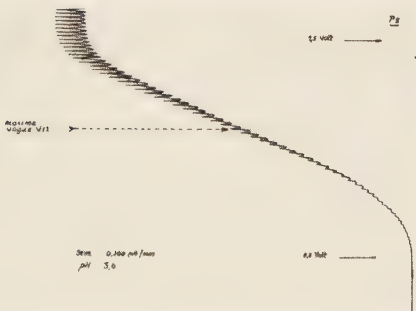


Fig. 5

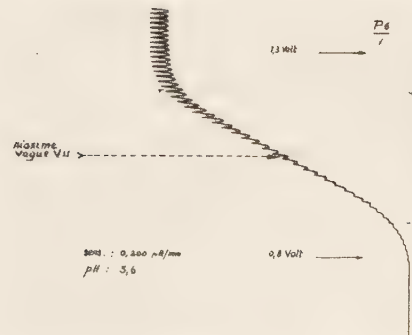


Fig. 6

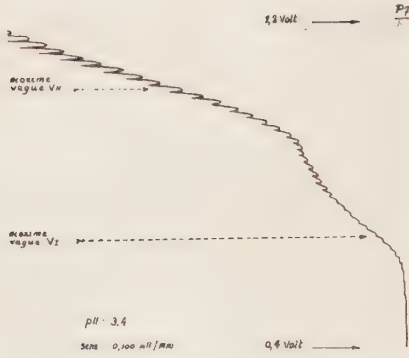


Fig. 7

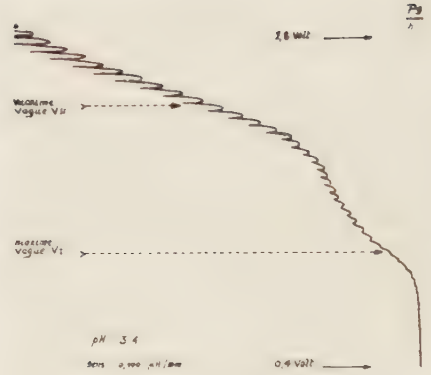


Fig. 8

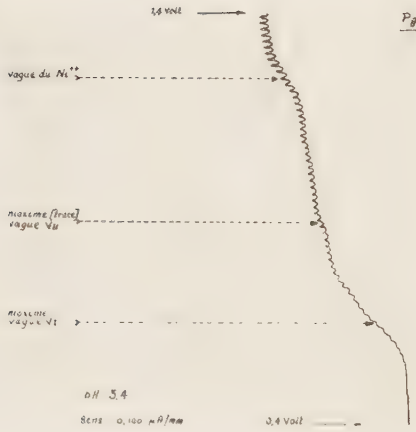


Fig. 9

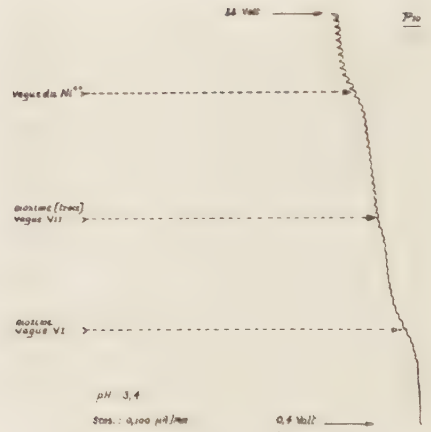


Fig. 10

B. *Interprétation des polarogrammes reproduits.*

Les six premières figures prouvent que pour des pH de 9,5 (fig. 1 et 2), de 5 (fig. 3 et 4) et de 3,6 (fig. 5 et 6), les vagues V_{III} et V_{II} résultent de particules réagissant à raison de deux molécules pour une de nickel. En effet, le saut de la nioxime (fig. 1, 3 et 5) est deux fois plus grand que celui obtenu après précipitation de celle-ci par un même volume de solution équimoléculaire de nickel (fig. 2, 4 et 6), ce qui nous a permis de conclure (voir chapitre II) que les particules donnant naissance à la vague V_{III} réagissaient, vis-à-vis du Ni^{++} , de la même manière que celle donnant lieu à la vague V_{II} .

Les quatre dernières figures prouvent la passivité, vis-à-vis du nickel, des particules donnant naissance à la vague V_I . Le saut obtenu par réduction immédiate de la solution de nioxime de pH 3,4 préchauffée (fig. 7) est identique à celui obtenu avec la même solution polarographiée 12 heures et 15 jours plus tard (fig. 8).

Après précipitation de la nioxime par un excès de nickel, filtration du précipité formé et réduction polarographique du filtrat, nous retrouvons la vague V_I inaltérée tandis que la vague V_{II} a pour ainsi dire disparu (fig. 9), ce qui nous permet de dire que seules les particules V_{II} ont participé à la formation de la Ni-nioxime.

En polarographiant la même solution 12 heures après, nous observons une diminution de la vague du nickel et de la vague V_I (fig. 10), tandis qu'une nouvelle quantité de Ni-nioxime a précipité. Ce précipité n'a pu se former que par l'apparition, dans la solution, de nouvelles particules V_{II} . Ces particules V_{II} se sont formées au dépend de particules V_I puisque la vague polarographique de ces dernières a diminué.

En d'autres termes, les particules V_I tendent à reformer des particules afin d'atteindre à nouveau l'équilibre entre les deux formes (voir chapitre II E). Les particules V_{II} précipitant au fur et à mesure de leur formation, l'équilibre sera déplacé jusqu'à disparition complète de la vague V_I . Ce fait est démontré expérimentalement en polarographiant la même solution 15 jours plus tard; on constate la disparation pour ainsi dire totale de la vague V_I .

Il est à remarquer que tous ces polarogrammes ont été effectués à partir de solutions préparées avec de la nioxime provenant d'un même lot. La nioxime ayant servie aux diverses études du chapitre II ne provient pas de ce lot. Malgré cela, les constatations demeurent analogues.

CHAPITRE QUATRE

ETUDE DE L'ELIMINATION DES IONS GENANT L'EXTRACTION DE LA Ni-NIOXIME

A. Généralités.

Comme nous venons de le constater dans le chapitre précédent, l'extraction directe par mise en solution dans la quinoléine de la Ni-nioxime n'est pas sélective en présence de Fe ou de Co par exemple. D'autre part, comme nous le verrons dans le chapitre 6 Ab, lorsque la proportion de Co devient trop grande par rapport au Ni, l'extraction directe par mise en suspension dans le benzène ou le toluène de la Ni-nioxime, demande une technique longue en même temps qu'onéreuse.

Nous avons donc mis au point une méthode qui convient particulièrement à la séparation de traces de Ni en présence de grande quantité de Co (voir à ce sujet le chapitre 6 Bb).

B. Utilisation du ion thiocyanate.

Le cobalt forme avec le thiocyanate un complexe décrit pour la première fois par Skey (27) en 1886. Traedwell (28), Powel (29) et Feigl (30) utilisent ce complexe coloré en bleu pour le dosage colorimétrique du cobalt. Aucune méthode de séparation de grande quantité de Co en présence de faible proportion de Ni n'a été étudiée en se basant sur ce réactif.

Nous avons pensé qu'il était possible, en travaillant dans des conditions bien établies, de séparer par extraction le Co ainsi que d'autres ions formant avec le thiocyanate des complexes extractibles, du Ni qui n'est pas extrait.

C. Etude de l'extraction du cobalt.

a) Principe.

Il s'agit de faire passer le Co dans un solvant organique sous forme de thiocyanate et de maintenir le Ni dans la phase aqueuse.

b) *Choix du solvant.*

Le solvant le plus utilisé lors du dosage colorimétrique du Co est un mélange éther-amylol en proportion variable, en général 1:3. L'extraction est maximum au pH de 0,9 à 1,0 (33). Lorsque nous sommes en présence d'une grande quantité de Co il n'est pas possible de l'extraire en une seule fois.

D'une solution contenant du thiocyanate de Co de pH 0,5, nous avons extrait le complexe par des portions de 10 ml du mélange éther-amylol 1:3. Au fur et à mesure des extractions, le pH de la solution aqueuse s'élève pour atteindre au bout de 5 extractions le pH de 6. On peut supposer que les ions SCN^- de la solution aqueuse acide sont extraits par le solvant sous forme de SCNH , ce qui a pour effet un appauvrissement de la solution aqueuse en ions H^+ . Ceci se justifie en effet, car on prépare l' SCNH en l'extrayant au moyen de l'éther, d'une solution de SO_4H_2 en présence de SCNK .

Cette augmentation du pH n'est pas favorable à la séparation du fait qu'une partie du Ni passe dans ces conditions dans le solvant organique.

Nous avons remarqué qu'en partant d'une solution toujours plus acide, les pertes en Ni diminuent progressivement. Par contre la quantité de solvant nécessaire à l'extraction augmente avec l'acidité.

Nous avons alors jugé l'alcool amylique impropre à cette extraction en milieu fortement acide. Finalement nous nous sommes tournés vers l'acétate d'éthyle qui permet une extraction avec environ deux fois moins de solvant en milieu HCl 5 N.

D. *Conditions d'extraction et appareillage.*

a) *Méthode de séparation.*

Après plusieurs essais infructueux où nous avions des pertes en Ni allant jusqu'à 8 %, nous avons mis au point une méthode que nous décrivons au chapitre 6 Bb, qui nous permet de retrouver le Ni quantitativement. Les pertes ne dépassent pas 3 %, le 1,5 % provient du lavage et de la séparation des phases, opérations que nous avons décrites au chapitre 3 Bb. Les pertes dues à la séparation proprement dite du Co sont de 1,5 % au maximum, ce qui nous donne donc bien 3 % pour les diverses opérations.

b) *Résultats de quelques essais.*

Nous avons fait 5 extractions sur des solutions de Ni ne contenant pas de cobalt avec des portions de 10 ml d'acétate d'éthyle, afin de déterminer les pertes en Ni.

Le dosage du nickel est effectué par la méthode colorimétrique indiquée par Ferguson et Banks (16). Pour ce faire, nous avons établi une courbe d'étalonnage représentée dans la figure 18 au paragraphe 5 Gb, courbe 2. La courbe 1 de ce même graphique représente la courbe d'étalonnage théorique c'est-à-dire la courbe obtenue sans extraction supposée du cobalt.

Cette méthode de dosage nous permet de déterminer quantitativement moins de 0,3 gamma de Ni par ml de solution.

Ni théorique (γ)	Ni trouvé (γ)	Ni par ml (γ)	erreur (%)
14,7	15,0	0,294	+2
29,5	28,5	0,590	—4
59,0	57,5	1,118	—3
118,0	114,0	2,360	—3
236,0	230,0	4,720	—3
295,0	288,0	5,900	—3

c) *Détermination du nombre d'extraction.*

Il est intéressant de connaître le nombre d'extraction à effectuer ainsi que la quantité de solvant à utiliser pour que la solution aqueuse colorée en bleu par le complexe, devienne incolore, ce qui indique la séparation de la plus grande partie du cobalt.

Co à extraire (mg)	nombre d'extraction	solvant utilisé (ml)
700	5	50
300	4	40
125	3	30
25	2	20

d) *Appareillage et mode opératoire pour l'extraction.*

La phase organique à éliminer, composée d'acétate d'éthyle saturé en sulfocyanure de cobalt, forme la couche supérieure, tandis que la phase aqueuse contenant le nickel forme la couche inférieure. La séparation de la phase organique au moyen de la méthode classique par décantation ne nous ayant pas donné satisfaction du fait des pertes de plus de 5% qu'occasionnait cette méthode, nous avons mis au point un dispositif modifié de l'appareil proposé par Kirk (31). En perfectionnant le système et en le rendant propre à nos besoins, nous sommes arrivés à l'appareillage décrit dans la figure 14.

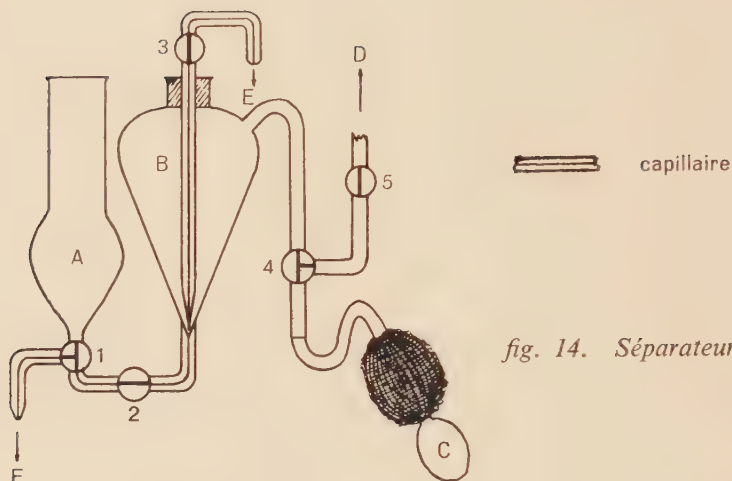


fig. 14. Séparateur

Légende relative à la figure 14 :

- 1, 4, robinets à 3 voies
- 2, 3, 5, robinets à 2 voies
- A compartiment servant au remplissage
- B compartiment d'extraction proprement dit
- C poire pour mise sous pression de B
- D à la trompe à vide
- E capillaire servant à l'élimination du solvant organique
- F capillaire permettant de récupérer la solution aqueuse

Position des robinets au départ :

1 et 2 sont tournés de façon à assurer le passage de la solution de A à B, 1 étant fermé par rapport à F.

Le robinet 3 étant fermé, on tourne 4 et 5 de façon à ce que l'on puisse aspirer l'air à travers B au moyen de la trompe à vide D. 4 est fermé par rapport à C.

Mode opératoire. —

La solution et le solvant sont introduits dans la partie A. En aspirant la solution dans B par la trompe à vide, l'air fait office d'agitateur en barbotant à travers la solution aqueuse et le solvant. Après quelques minutes, on ferme le robinet 2, coupe le vide et relie B à C au moyen du robinet 4.

On met alors B sous pression au moyen de la poire C et en ouvrant 2, la solution aqueuse passe en A. Lorsque la surface de séparation des deux couches atteint l'extrémité effilée du capillaire E, on referme 2. En ouvrant 3 et en maintenant la pression dans B, le solvant est éliminé par le capillaire E. On introduit en A une nouvelle quantité de solvant et on recommence l'extraction comme ci-dessus. L'opération est terminée lorsque la solution aqueuse est incolore (voir chapitre 3 Dc).

Après la dernière extraction, on fait couler la solution aqueuse par le capillaire F dans une ampoule à décanter. On lave A et B pour entraîner les dernières traces de Ni retenues aux parois. Ces eaux de lavages seront ajoutées à la solution aqueuse. L'appareil est alors prêt pour une nouvelle séparation après rinçage avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther.

Remarques. —

Si le capillaire reste vide, au début des opérations d'extraction, on remarque lors de la mise sous pression de B, une légère montée de la solution aqueuse dans ce capillaire. Il faut donc, avant de commencer une séparation, remplir le capillaire E de solvant afin d'empêcher ce phénomène. Pour éviter cette montée au cours des extractions, il suffira de fermer le robinet 3 avant que l'air puisse s'introduire dans le capillaire.

E. Sélectivité de la méthode.

Il est connu que la nioxime a un avantage sur d'autres réactifs du nickel, du fait qu'elle réagit quantitativement en milieu plus acide que les autres dioximes et qu'elle est relativement très soluble dans l'eau. Le tableau suivant donne le pH minimum de précipitation totale du nickel avec diverses nioximes (6):

<i>dioximes</i>	<i>Précipitation quantitatives pour une conc. en Ni de:</i>	<i>pH</i>
nioxime	$0,5 \cdot 10^{-6}$	3,4
α -furyl dioxime	$0,5 \cdot 10^{-6}$	4,3
diméthylglyoxime	$1 \cdot 10^{-6}$	5,1

Cette propriété de précipiter le nickel au pH de 3,4 déjà, permet d'éliminer l'interférence de plusieurs ions formant des hydroxydes par exemple.

Nous résumerons dans le tableau VIII les ions gênants le dosage direct du Ni au pH de 3,4 soit qu'ils réagissent avec la nioxime, soit qu'ils précipitent, soit qu'ils colorent la solution aqueuse.

TABLEAU VIII

Origine de l'interférence due à divers ions.

Ions réagissant avec la nioxime au pH de 3,5 :

Cu ⁺⁺	, complexe brun jaune, soluble en milieu aqueux
Fe ⁺⁺	, complexe brun rouge, soluble en milieu aqueux
Fe ⁺⁺⁺	, complexe brun foncé, soluble en milieu aqueux
Co ⁺⁺	, complexe brun jaune, soluble en milieu aqueux
Bi ⁺⁺⁺	, complexe jaune, insoluble en milieu aqueux
Pd ⁺⁺	, complexe jaunè, insoluble en milieu aqueux
Ni ⁺⁺	, complexe rouge carmin, insoluble en milieu aqueux

Ions précipitant au pH de 3,5 :

Fe ⁺⁺⁺	, précipitation de l'hydroxyde brun
Bi ⁺⁺⁺	, précipitation d'un sel basique, BiOC1
Sn ⁺⁺	, précipitation de l'hydroxyde
Sb ⁺⁺⁺	, précipitation d'un sel basique, SbOC1
Hg ₂ ⁺⁺	, dismutation en HgO et Hg

Ions colorant la solution aqueuse :

Cr ⁶⁺	, coloration jaune de la solution
Mn ⁷⁺	, coloration violette de la solution
UO ₂ ⁺⁺	, coloration jaune de la solution

En procédant à une préextraction suivant notre méthode, nous éliminons l'interférence de la plupart de ces ions. Après divers essais, nous avons pu établir le tableau IX, indiquant les ions interférents encore.

TABLEAU IX

Ions interférant après extraction au moyen de notre méthode.

Ions interférant même en petite proportion

Pd⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Sn⁺⁺, Sb⁺⁺⁺, Hg₂⁺⁺

Ions ne gênant pas à faible concentration

Cr⁶⁺, Pb⁺⁺

Les ions suivants n'interfèrent donc pas même s'ils sont présent en forte proportion:

Ag⁺, Cd⁺⁺, Hg⁺⁺, As⁺⁺⁺, As⁵⁺, Cu⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Mn⁷⁺, Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Zn⁺⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Li⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺, U⁶⁺, Mo⁶⁺.

F. *Conclusions.*

Notre méthode de préextraction des ions gênants dans le dosage colorimétrique du nickel par la nioxime, peut être considérée comme très sélective, tout en demandant un temps d'exécution relativement court et peu de manipulations, ce qui réduit au minimum les causes d'erreur par perte de substance.

CHAPITRE CINQ

ETUDE DU DOSAGE COLORIMETRIQUE DU NICKEL PAR LA SOLUBILISATION DU COMPLEXE Ni-NIOXIME DANS LA QUINOLEINE

A. Généralités.

Bien qu'il existe déjà, comme nous l'avons mentionné au début de ce travail, une méthode colorimétrique pour le dosage du nickel par la nioxime, nous nous sommes intéressés à la colorimétrie de la solution de Ni-nioxime dans la quinoléine du fait que nous sommes en présence d'une solution vraie et non d'une suspension.

En effet, la méthode colorimétrique étudiée successivement par Johnson et Simmon (4) puis par Ferguson et Banks (16), est basée sur la fixation de la suspension de Ni-nioxime par la gomme arabique.

Les méthodes basées sur ce principe dépendent beaucoup de la stabilité de cette suspension. L'efficacité d'un fixateur telle que la gomme arabique dépend du nombre de particules à fixer. Nous avons pu observer que ces particules se fixent au moment de leur formation. Lorsque leur concentration atteint une certaine valeur, l'agent fixateur n'est plus capable de les fixer et celles-ci précipitent. Il est alors impossible de remédier à cet état de choses par un nouvel apport de fixateur, les particules une fois précipitées ne se mettant plus en suspension.

Il est donc indispensable de connaître la concentration approximative des particules avant de procéder à leur formation, puis à leur fixation, ce qui n'est pas toujours possible sans un essai préliminaire qui occasionne une perte de temps. Par contre, une méthode basée sur la coloration d'une solution vraie permet, quelle que soit la concentration des particules, d'ajouter du solvant jusqu'à dissolution de celles-ci.

B. Etude de la solution de Ni-nioxime dans la quinoléine en vue de son dosage colorimétrique.

a) Préparation des solutions.

La quinoléine purum Fluka utilisée pour la solubilisation de la Ni-nioxime et les mesures colorimétriques a un point d'ébullition de 236-237° C. Elle est incolore.

La solution tampon de pH 5 a la composition suivante : acide acétique 0,059 M et acétate de Na 0,141 M.

La solution de NiCl_2 après vérification par précipitation et dosage gravimétrique est $0,78 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

La solution de nioxime Fluka titre 0,01 M.

b) Méthode de travail.

Nous prélevons avec une micropipette graduée de 0,2 ml la quantité nécessaire de Cl_2Ni $0,78 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, que nous introduisons dans un tube à centrifuger de 10 ml avec 1 ml de la solution tampon pH 5 et une quantité de nioxime en excès.

Après la formation du précipité nous ajoutons 2 ml de quinoléine saturée en eau bidistillée. Nous faisons passer la Ni-nioxime dans la phase organique en secouant le tube à centrifuger. Sa mise en solution est favorisée en immergeant le tube dans un bain-marie de 80° C . environ.

Après refroidissement nous centrifugeons et séparons par décantation, la phase aqueuse. La solution organique est introduite dans un flacon jaugé de 5 ml. Nous complétons au trait de jauge avec la même solution de quinoléine qui a servi à l'extraction, celle-ci ayant servi au préalable à laver le tube à centrifuger. Les solutions sont prêtes à la mesure colorimétrique. Le tableau X rend compte des solutions préparées afin d'étudier la stabilité de la solution de Ni-nioxime dans la quinoléine. La concentration théorique du Ni indiquée est calculée en considérant la quantité de Ni contenue dans le 5 ml du solvant. Pratiquement cette concentration est la même si l'on admet que l'extraction est quantitative.

TABLEAU X
concentration en Ni des diverses solutions

Essai No	I	II	III	IV	V	VI
<i>Phase aqueuse:</i>						
Tampon pH 5 (ml)	2,475	2,45	2,4	2,3	2,1	2,0
Nioxime 0,01 M (ml)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ni Cl_2 0,0078 M (ml)	0,025	0,050	0,1	0,2	0,4	0,5
<i>Phase organique</i>						
Quinoléine (ml)	2	2	2	2	2	2
Conc. en Ni (γ/ml) dans 5 ml de solvant	2,28	4,57	9,13	18,27	36,53	45,7

Remarque : La quantité de quinoléine indiquée sur le tableau X est celle que nous avons ajoutée à la solution aqueuse afin d'extraire la Ni-nioxime. La concentration en Ni correspond à celle que nous avons au moment de la colorimétrie des 5 ml de quinoléine.

c) *Constatations.*

Nous constatons que la phase organique des solutions est limpide excepté pour la solution VI qui reste trouble du fait de la précipitation partielle de la Ni-nioxime. Cette solution est donc impropre à une mesure colorimétrique.

La coloration jaune due à la solubilisation du complexe va en s'intensifiant avec l'augmentation de la concentration en Ni. La solution V reste stable 10 à 15 minutes, puis se trouble. Les solutions IV et III présentent un trouble après 12 heures environ, tandis que les solutions II et I sont encore limpides trois jours après leur préparation.

En mesurant au bout de ces trois jours et après centrifugation, la densité optique des solutions, nous trouvons approximativement la même valeur pour toutes les solutions, ce qui nous a permis de déterminer la solubilité de la Ni-nioxime dans la quinoléine comme nous le citons dans le chapitre 3 Cb.

En faisant passer la Ni-nioxime, précipitée au bout de ces trois jours, en solution en chauffant au bain-marie à 80° C les solutions I, II, III, IV et V, nous mesurons une même densité optique que celle observée immédiatement après la préparation de ces solutions. La solution à blanc reste évidemment toujours la même afin d'éviter des erreurs pouvant provenir de l'éventuelle oxydation de la quinoléine pendant les trois jours où elle se trouve dans le flacon jaugé de 5 ml.

C. *Etude du spectre d'absorption de la quinoléine.*

a) *Solutions et méthode de travail.*

La nioxime utilisée est exactement la même que celle décrite dans le paragraphe précédent. Les solutions tampons ont la même composition que celles mentionnées au chapitre 2 Bc. Toutes les mesures sont effectuées avec le spectrophotomètre Unicam modèle SP 500.

Les cuves utilisées ont une longueur de 10 mm et sont en quartz. La température est d'environ 22° C.

b) *Spectre de la quinoléine anhydre comparée à l'eau bidistillée.*

Ce spectre varie avec le degré d'oxydation de la quinoléine. Deux échantillons de quinoléine provenant de deux flacons différents présentent un spectre d'allure identique, mais déplacé par rapport à l'axe vertical où sont inscrits les densités optiques. Cette différence d'absorption ne gêne pas le dosage de la Ni-nioxime si nous utilisons pour une même série de mesures la quinoléine du même flacon.

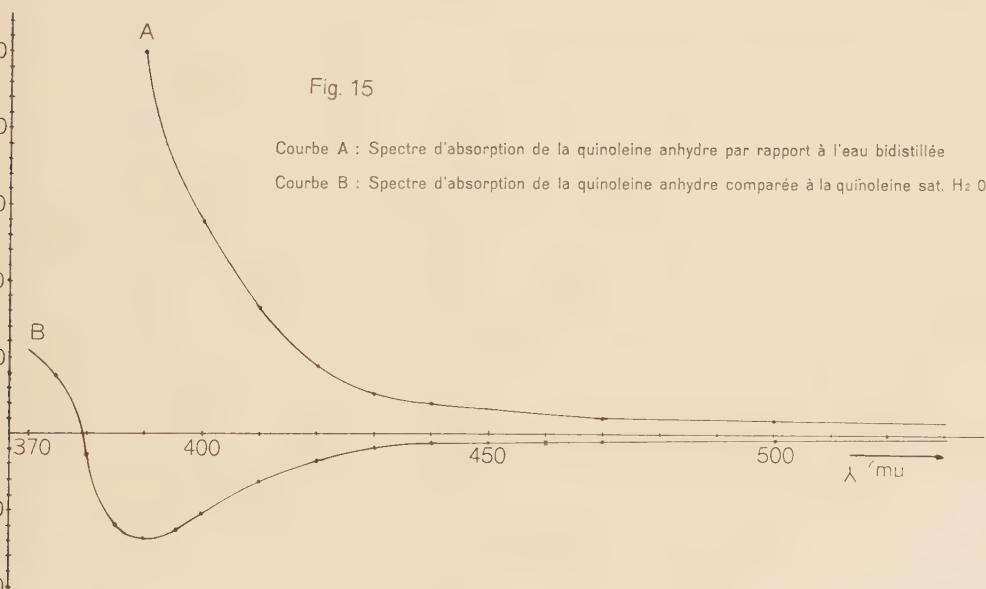
Ce spectre d'absorption est représenté par la courbe A de la figure 15.

On remarque que l'absorption est forte dans l'ultra-violet. Vers 400 m μ elle devient de plus en plus faible et tend vers zéro lorsque la longueur d'onde augmente.

c) *Absorption de la quinoléine saturée en eau comparée à la quinoléine anhydre.*

La quinoléine absorbe d'après la littérature, 22 % d'eau. Nous avons vérifié et avons obtenu le même résultat pour une eau bidistillée de pH 6. Par contre, une solution tampon de même pH, préparée en ajoutant à 104 ml de celle-ci 50 ml de biphtalate K M/5 + 46 ml de NaO H M/5, n'est absorbée par la quinoléine qu'à raison de 10 à 12 % environ. Nous avons alors saturé la quinoléine avec des solutions tampons de pH variant de 2 à 10. Aucune de ces solutions n'atteint une solubilité de 22 %. Cette dernière va en augmentant lorsque le pH diminue, ce qui est logique du fait que la quinoléine est une base tertiaire faible.

Cette solubilité variable de l'eau dans la quinoléine a donc une influence sur le spectre d'absorption de celle-ci, la courbe B de la figure 15 en témoigne. Nous observons que dans l'ultra-violet, la solution saturée en eau absorbe moins que la quinoléine anhydre. Par contre, à partir de 380 m μ , le phénomène inverse se présente, on observe un maximum vers 390 m μ . Dans la région de 425 m μ cette absorption devient négligeable.



Afin d'avoir des renseignements précis de l'influence de l'eau soluble dans la quinoléine, nous avons déterminé la densité optique de la quinoléine renfermant des proportions variables d'eau, en la comparant à la quinoléine anhydre et cela pour deux longueurs d'onde soit 436 m μ et 405 m μ . Les mesures ont été effectuées avec le photomètre Eppendorf à lampe de mercure.

Les résultats des mesures sont indiqués dans le tableau suivant, D représentant la valeur de la densité optique.

<i>quinoléine anhydre</i> (ml)	<i>eau ajoutée</i> (% en vol)	<i>D à 436 mμ</i>	<i>D à 405 mμ</i>
5	5	0,005	0,035
5	10	0,006	0,042
5	20	0,003	0,056
5	22	0,004	0,056

d) *Conclusions.*

L'erreur provenant des quantités variables d'eau contenue dans la quinoléine est négligeable lorsque nous travaillons à des longueurs d'onde supérieures à 420 m μ . Pour des longueurs d'onde inférieures, cette erreur augmente.

D. *Spectre d'absorption de la Ni-nioxime en solution dans la quinoléine.*

a) *Solutions et méthode de travail.*

Les solutions et les extractions sont faites exactement de la manière qui est décrite dans le chapitre 5 Ba-b. La concentration en Ni de la solution choisie est de 4,57 γ par ml de quinoléine. Les mesures sont faites sur le spectrophotomètre Unicam. La solution est introduite dans une cuve en quartz de 10 mm de longueur. La cuve de référence contient une solution de quinoléine saturée par une solution tampon pH 5 (voir sa composition au chapitre 5 Ba).

b) *Résultat des mesures.*

Le tableau XI rend compte du résultat des mesures. D max et D min représentent la densité optique maximum et minimum déterminée par 7 mesures faites avec des solutions de même concentration fraîchement préparées.

D correspond à la densité optique moyenne. Ces valeurs ont servi à tracer la courbe d'absorption de la Ni-nioxime représentée sur la figure 16.

ϵ représente le coefficient d'extinction molaire.

TABLEAU XI

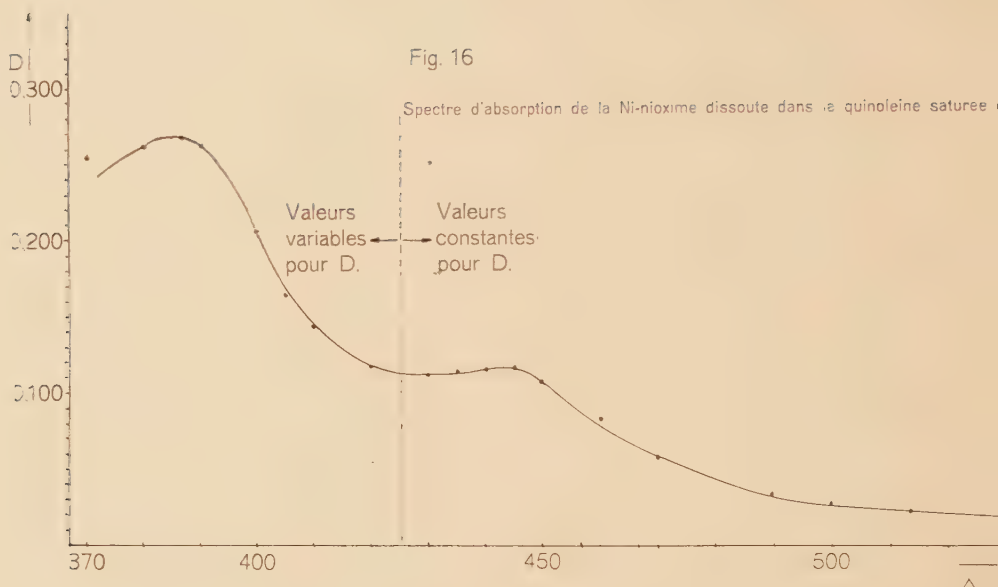
Absorption de la solution de quinoléine contenant 4,57 γ de Ni/ml sous forme de Ni-nioxime à diverses longueurs d'onde

λ (m μ)	D	ϵ	D max	D min
370	0,255	3100	0,280	0,230
380	0,262	3300	0,275	0,250
385	0,268	3400	—	—
390	0,263	3200	0,266	0,260
400	0,205	2500	0,207	0,204
405	0,166	2100	—	—
410	0,146	1800	0,149	0,143
420	0,117	1500	0,121	0,114
430	0,112	1400	0,113	0,111
435	0,114	1400	0,114	0,113
440	0,115	1400	0,116	0,114
445	0,116	1400	0,116	0,115
450	0,105	1300	0,106	0,104
460	0,078	1000	0,078	0,077
470	0,056	700	0,056	0,056

c) *Constatations.*

Il n'est plus possible d'effectuer des mesures au-dessous de 370 m μ du fait que l'extinction devient totale par absorption de la quinoléine elle-même.

Pour des longueurs d'onde plus petites que 425 m μ , les valeurs ne sont plus constantes pour deux solutions identiques. L'erreur est de plus de 10 %. La cause de ces écarts de mesure a été traitée dans le chapitre 5 Cc.



Pour des longueurs d'onde plus grandes que 425 $m\mu$, l'erreur devient inférieure à 2%. Nous observons d'autre part un palier s'étendant de 425 à 450 $m\mu$, un tel palier est toujours favorable, car une petite variation de la longueur d'onde n'influence pas sur le résultat des mesures, dans cette région.

La région la plus favorable à l'établissement d'une courbe d'étalonnage est comprise entre 430 et 445 $m\mu$.

E. Courbe d'étalonnage.

Toutes les solutions utilisées pour étudier la densité optique en fonction de la concentration en nickel, ont été préparées d'après la méthode de travail décrite dans le chapitre 5 Bb. Les mesures ont été effectuées au moyen du photomètre Eppendorf, dans une cuve de 10 mm de longueur.

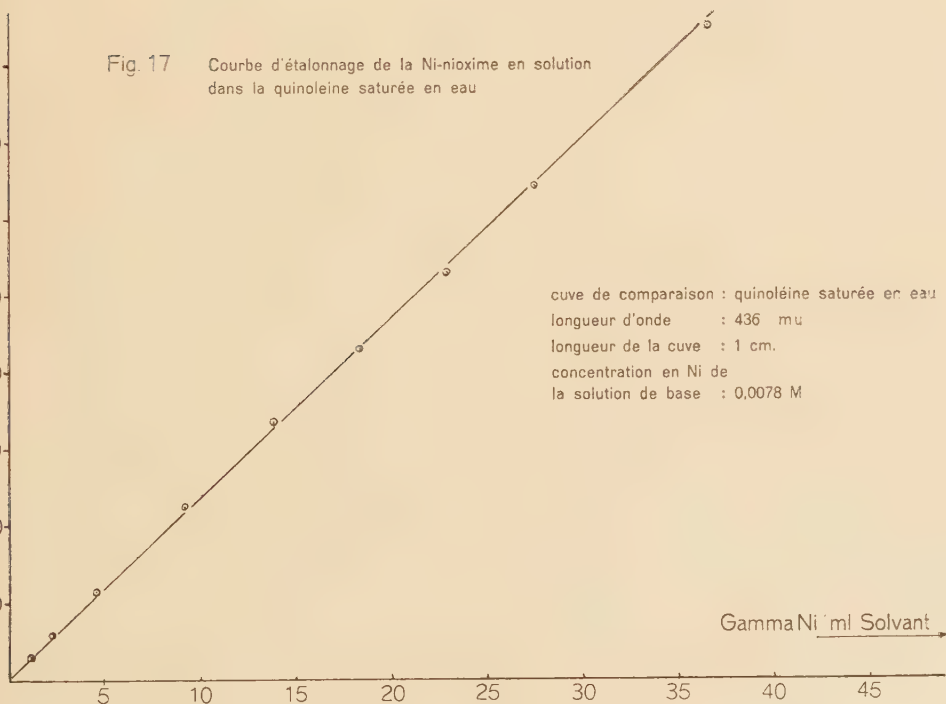
Nous avons effectué une série de mesures à 405 et 436 $m\mu$. Bien que le coefficient d'extinction molaire soit plus grand à 405 $m\mu$, on a avantage à travailler à 436 $m\mu$ du fait que les résultats sont plus reproductibles.

Dans le tableau XII, nous indiquons les valeurs obtenues représentant la moyenne de huit mesures différentes, effectuées à la longueur d'onde de 436 $m\mu$. La courbe d'étalonnage, voir fig. 17.

TABLEAU XII

NiCl ₂ (ml)	nioxime (ml)	conc. Ni molgr/lit	conc. Ni γ/ml	D	ε
0,0125	0,100	0,194.10 ⁻⁴	1,14	0,030	—
0,0250	0,100	0,368.10 ⁻⁴	2,28	0,060	—
0,0500	0,200	0,760.10 ⁻⁴	4,57	0,115	—
0,1000	0,300	1,552.10 ⁻⁴	9,13	0,225	1440
0,1500	0,500	2,328.10 ⁻⁴	13,70	0,340	1460
0,2000	0,600	3,104.10 ⁻⁴	18,27	0,430	1390
0,2500	0,800	3,880.10 ⁻⁴	22,84	0,530	1380
0,3000	0,900	4,656.10 ⁻⁴	27,40	0,645	1390
0,4000	1,200	6,208.10 ⁻⁴	36,53	0,855	1380

Fig. 17 Courbe d'étalonnage de la Ni-nioxime en solution dans la quinoléine saturée en eau



F. Coefficient d'extinction, sensibilité et influence du pH.

a) Coefficient d'extinction molaire.

Le coefficient d'extinction molaire moyen est de 1412 pour la longueur d'onde de 436 m μ . La coloration est conforme à la loi de Beer. On peut encore doser 2 gamma de Ni par ml de solvant. La limite supérieure se fixe à 35 gamma par ml de quinoléine.

b) Sensibilité.

Les variations qu'il faut apporter à la concentration exprimée en gamma de Ni par ml de solvant pour déterminer une différence de 0,003 dans la valeur de D (limite de précision du spectrophotomètre Eppendorf), est d'environ 0,15. La méthode que nous préconisons présente donc une sensibilité moyenne.

c) Influence du pH.

Des mesures faites en extrayant la Ni-nioxime de solutions aqueuses dont le pH a varié de 4 à 11 au moyen de la quinoléine, nous permettent de conclure que le pH n'a aucune influence sur la densité optique de la solution à la longueur d'onde de 436 m μ .

G. Comparaison de la nouvelle méthode à celle de Johnson et Simmon.

a) Généralités.

Nous avons repris l'étude du dosage colorimétrique du nickel par fixation de la Ni-nioxime sous forme de suspension, proposée par Johnson et Simmon (4) ainsi que Fulgerson et Banks (16). Nous avons établi une courbe d'étalonnage à 546 m μ au moyen du spectrophotomètre Eppendorf. Cette courbe est représentée sur la figure 18 par la droite 1.

Nous avons fait les mêmes constatations que les auteurs en ce qui concerne les avantages et les désavantages de cette méthode. Ces constatations seront résumées dans le tableau XIII.

b) Comparaison des deux méthodes.

Nous avons fait un essai comparatif sur une quantité de nickel assez grande et avons obtenu, pour les deux méthodes, des résultats satisfaisants indiqués ci-dessous.

Méthode	Ni initial (γ)	vol. final (ml)	D	Ni trouvé (γ)	erreur (%)
Quinoléine	590	25	0,583	607	+3
susp. Ni-niox.	590	100	0,515	578	-2

TABLEAU XIII

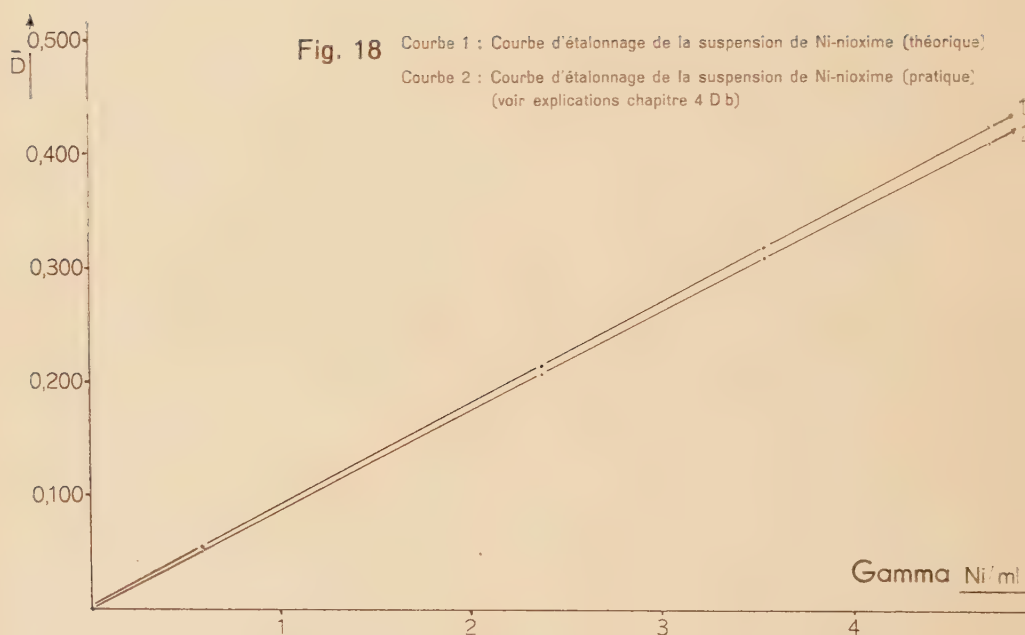
Comparaison des deux méthodes colorimétriques

Caractéristiques	solution dans quinoléine	suspension
limite inférieure :	2 γ /ml	0,5 γ /ml
limite supérieure :	35 γ /ml	8,0 γ /ml
temps de stabilisation :	10'	30'
influence con. électrol.:	aucune	légère
influence du pH :	aucune	légère
ϵ moyen :	1412	5600

Nous constatons que notre méthode est quatre fois moins sensible que celle de Ferguson et Banks, par contre le pH et la concentration en électrolyte ne gênent pas, du fait que nous effectuons une extraction et une mise en solution. D'autre part, elle ne présente pas l'inconvénient d'une mise en suspension, inconvénient que nous avons déjà mentionné au chapitre 5 A.

c) *Conclusions.*

La méthode colorimétrique que nous avons mis au point a certes des désavantages sur celle de Ferguson et Banks en ce qui concerne la sensibilité. Toutefois, elle a un avantage lorsque la concentration en électrolyte est forte et lorsque la détermination du Ni exige un dosage préliminaire approximatif.



CHAPITRE SIX

APPLICATIONS PRATIQUES

A. Séparation du nickel d'une solution synthétique de divers ions au moyen de la méthode de préextraction au thiocyanate et son dosage par l'une des méthodes colorimétriques.

Solution de base. —

Nous avons préparé une solution de HCl 5 N contenant en solution les ions suivants: Cl_2Cu , $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$, $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ et CO_3Ca . Tous ces sels contenant des traces de nickel variables suivant leur qualité et leur provenance, il faudra en tenir compte lors de la détermination du nickel ajouté à la solution. Il est donc nécessaire de faire pour chaque analyse un essai à blanc afin de déterminer exactement cette quantité de nickel et d'apporter les corrections nécessaires au résultat final.

La concentration de chacun des cations est d'environ 1 mg par ml de solution de HCl 5 N.

Extraction des ions gênants. —

L'extraction s'effectue par la même méthode que nous décrivons dans le mode opératoire du dosage du Ni dans les sels de Co par préextraction du sulfocyanure de Co (voir chapitre 6 Bb). On introduit dans le compartiment A du séparateur 5 ml de la solution de base en même temps que la quantité de Ni désirée.

Dosage du nickel. —

La dernière extraction terminée, on fait couler la solution dans une ampoule à décanter de 50 ml. Au moyen du papier Lyphan No 625, on ajuste le pH à 3,5 avec une solution de NaOH N. On lave A et B du séparateur (voir figure 14) au moyen d'une solution tampon pH 3,5 de composition suivante: acide acétique 0,185 M + acétate de Na 0,015 M. Les eaux de lavage sont ajoutées à la solution précédente. On peut maintenant précipiter le Ni en milieu pH contrôlé par 2 ml de nioxime 0,8 %. On laisse se former le précipité pendant 10 minutes et on ajoute 10 ml de benzène. On secoue pour faire passer le complexe Ni-nioxime

dans la phase organique (voir chapitre 3 B) et sépare la phase aqueuse. On lave le benzène avec une fois 5 ml de solution tampon 3,5, deux fois 5 ml de NH_3 5 N, puis une fois avec 5 ml d'eau distillée. La Ni-nioxime est alors décomposée par 5 ml de HCl 5 N, on secoue, laisse décanter et sépare la solution chlorhydrique que l'on introduit dans un tube à centrifuger de 20 ml ou un ballon jaugé suivant la méthode de dosage colorimétrique choisie (voir chapitre 5 E ou Ferguson et Banks référence No 16).

Résultat des mesures. —

Nous avons effectué le dosage du Ni par la mise en solution de la Ni-nioxime dans la quinoléine. Après avoir introduit les 5 ml de solution de HCl 5 N contenant le Ni, dans un tube à centrifuger de 20 ml, on ajoute du NH_3 5 M jusqu'à pH 5 à 10 de la solution. Après précipitation de la Ni-nioxime en ajoutant à la solution de la nioxime 0,8 %, on extrait le précipité comme indiqué au chapitre 5 Bb.

Ni dans 5 ml de solution de base	Ni ajouté	Ni total	Ni ajouté trouvé
(γ)	(γ)	(γ)	(γ)
13,5	59,0	75	61,5
12,8	88,5	102	89,2
13,2	59,0	72	58,8

Constatation. —

Pour une prise de 59 gamma de Ni, le rapport entre cet élément et chacun des ions gênants est d'environ 1:100.

Il nous est donc possible de séparer par cette méthode, le Ni de ces divers ions qui interfèrent lors du dosage direct du Ni, soit parce qu'ils précipitent soit qu'ils forment des complexes colorés avec la nioxime.

B. Dosage du nickel dans les sels de cobalt.

a) *Par séparation au moyen du benzène du complexe Ni-nioxime et son dosage par notre méthode colorimétrique.*

Généralités. —

La séparation la plus délicate et la plus importante est celle du Ni en présence de grande proportion de Co.

Etant donné que la Co-nioxime est soluble dans l'eau et que la Ni-nioxime passe quantitativement sous forme de suspension dans divers solvants organiques (voir chapitre 3 B), il est possible de séparer les deux complexes en se basant sur ce principe. Des solvants étudiés, le benzène est celui qui convient le mieux du fait qu'il peut facilement être chassé si nécessaire, son point d'ébullition étant peu élevé.

Extraction du complexe. —

Dans une ampoule à robinet de 250 ml, nous introduisons 10 ml d'eau distillée et y dissolvons la quantité de sel de Co voulue. Au moyen d'une micropipette de 0,2 ml, nous ajoutons des volumes variables de la solution de NiCl_2 0,01 M puis 5 ml de solution tampon pH 5 (voir sa composition au chapitre 5 Ba). On introduit alors la nioxime de façon à en avoir en excès dans la solution, soit 0,5 fois plus que nécessaire pour complexer tout le Co et le Ni. On laisse se former les complexes pendant 10 minutes environ. Pour de forte concentration en Co, il se forme un trouble qui disparaît lorsqu'on ajoute le solvant organique.

On introduit 10 ml de benzène et agite l'ampoule. La Ni-nioxime passe dans la phase organique en même temps qu'un peu de Co-nioxime. Après un repos de 5 minutes environ, on sépare soigneusement les deux phases. La phase aqueuse contenant la majeure partie de la Co-nioxime est jetée.

On lave le solvant organique afin d'éliminer les dernières traces de Co-nioxime, avec 3 fois 5 ml de NH_3 5 M. Cette opération est poursuivie jusqu'à disparition de la coloration des eaux de lavage. On rince avec une fois 5 ml d'eau pour éliminer le NH_3 . La Ni-nioxime est décomposée par 5 ml d'une solution aqueuse de HCl 5 M. On sépare les deux phases. A la phase aqueuse on ajoute du NH_3 5 M afin que le pH de celle-ci soit compris entre 5 et 10. Le Ni est alors précipité par 3 ml de nioxime 0,8 %. On extrait le complexe avec 2 ml de quinoléine et procède à sa solubilisation et son dosage colorimétrique comme indiqué au chapitre 5 Bb.

Remarque. —

Lorsque le Co est en forte proportion, il est parfois utile de faire repasser le Ni en solution aqueuse en acidifiant le benzène, de le reprécipiter par la nioxime en milieu alcalin et de faire son extraction suivie de sa solubilisation par la quinoléine.

La séparation de la phase aqueuse contenant la Co-nioxime doit se faire assez rapidement, car suivant la concentration de celle-ci, on remarque, après un certain temps une précipitation de la Co-nioxime sous forme d'aiguilles brunes.

Résultats obtenus :

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Co (mg)	Ni ajouté (γ)	rapport Ni:Co	Ni total trouvé (γ)	Ni ajouté trouvé (γ)
238,00	59,0	00	—	24,0	—
000,00	—	46	—	45,5	45,5
2,38	0,59	46	1:13	46,0	46,0
23,80	5,90	46	1:130	49,0	46,6
119,00	29,50	46	1:641	60,0	48,0

Constatations. —

Le chlorure de Cobalt Merck « Nickelfrei » que nous avons utilisé, contient donc approximativement 0,01 % de Ni. Il nous a été impossible d'en déterminer la teneur exacte, car la méthode de séparation est délicate lorsque la quantité de Co devient trop grande. D'autre part, la sensibilité de la méthode de dosage colorimétrique utilisée ne nous permet pas de travailler avec des traces de nickel. Si nous avons pris une quantité plus grande de sel de Co, la précision du dosage du Ni aurait été améliorée mais dans ce cas, la séparation est plus longue. Un désavantage de cette méthode vient du fait que la consommation en nioxime, réactif encore coûteux, est grande. Cette consommation élevée provient du fait que nous sommes obligés de complexer tout le cobalt pour précipiter quantitativement la Ni-nioxime. Cette méthode devient avantageuse si les proportions de Co par rapport au Ni restent faibles, soit inférieures à 100. Au-dessus de cette valeur, le lavage prolonge la durée de l'analyse, il est alors préférable d'utiliser une méthode d'élimination préalable du Co.

b) *Préextraction du cobalt au moyen du thiocyanate et dosage du Ni par mise en suspension de la Ni-nioxime.*

Généralités. —

Lorsque les proportions de Co par rapport au Ni sont élevées, supérieures à 100, la méthode précédemment décrite n'est plus avantageuse. Nous avons alors été amenés à étudier un autre procédé.

Il existe une méthode de séparation proposée par Johnson et Simon (4). Ces auteurs basent leur séparation sur le principe mis au point par Feigl (32). Le cobalt est oxydé en cobalticyanure par un courant d'air à 25-30° C dans une solution du sel de cobalt et de nickel, en présence de ions cyanogènes. Le complexe obtenu avec le Ni est détruit par la formaldéhyde, tandis que le complexe du Co reste stable.

On précipite alors le Ni par la nioxime et on peut doser le Ni. Les auteurs, après lavage du précipité dans le benzène dosent le Ni par colorimétrie de la suspension de Ni-nioxime.

Ces auteurs séparent ainsi une partie de nickel de 10.000 parties de cobalt en commettant une erreur de —7%.

Si la précision de la méthode est relativement bonne, il faut toutefois remarquer que l'emploi du cyanure est désagréable. D'autre part, le temps compté pour effectuer deux analyses est assez long, soit de deux heures environ.

Il nous a semblé intéressant d'établir une méthode de séparation ne présentant pas les inconvénients de la précédente tout en diminuant l'erreur et en augmentant le rapport Co: Ni.

Solutions et produits utilisés. —

Toutes les solutions ont été préparées avec des produits garantis pour analyse, et de l'eau bidistillée.

HC1 5 N	NH ₃ 5 N
CH ₃ COOC ₂ H ₅	nioxime 0,8 % en solution aqu.
NH ₄ SCN 60 %	gomme arabique 10 %
HC1 concentré 36,4 %	NiCl ₂ 0,001 M
NH ₃ concentré 25,0 %	benzène

Matériel. —

séparateur (voir figure 14).
ampoules à robinet de 50 ml
flacons jaugés de 50 ml
colorimètre avec filtre 546 mμ.

Mode de séparation. —

Dissoudre dans 5 ml de HC1 5 N la quantité de sel de cobalt correspondant à 0,2-0,7 g. de Co. Cette dissolution peut se faire directement dans le compartiment A du séparateur. Ajouter 10 ml de la solution de NH₄SCN 60 %. Celle-ci devient bleue foncée par formation du complexe [Co(SCN₄)]⁻².

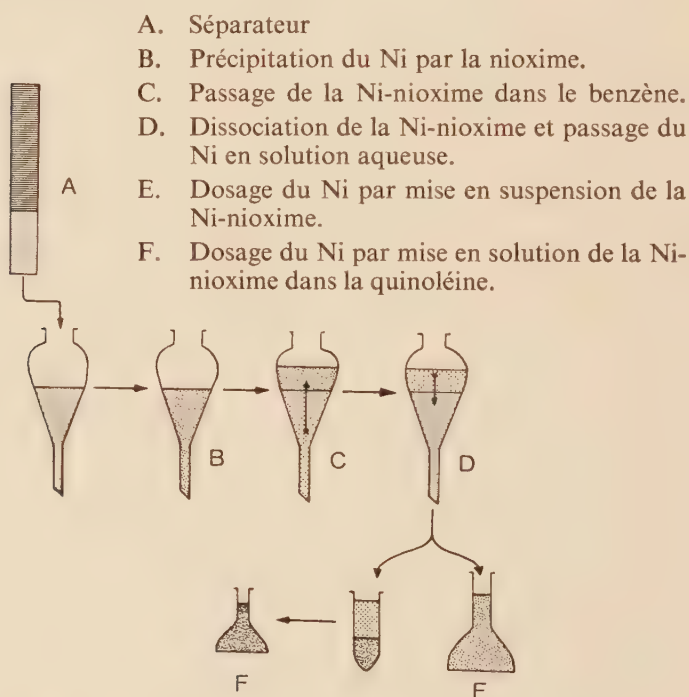
On introduit alors 10 ml d'acétate d'éthyle et fait passer le tout en B. Lorsque le solvant a atteint son intensité maximum, on laisse décanter et sépare le solvant comme décrit dans le chapitre 4 Dd. Avant de rajouter une nouvelle charge de 10 ml de solvant, on introduit dans la solution aqueuse 0,1 ml de HC1 concentré afin de maintenir l'acidité de la solution. Il est bon de vérifier le pH qui doit indiquer au papier indicateur universel Merck un pH inférieur à 2. On procède alors aux extractions successives avec 10 ml d'acétate d'éthyle en acidifiant la solution avant chaque nouvelle extraction par adjonction de 0,1 ml de HC1 concentré.

La dernière extraction terminée, on laisse la solution aqueuse s'écouler dans une ampoule à décanter de 50 ml, on lave A et B du séparateur en introduisant 3 ml de NH₃ 5N et 2 ml d'eau distillée. Cette eau de lavage est également introduite dans l'ampoule. On vérifie au moyen du papier indicateur universel Merck le pH de la solution qui doit être compris entre 5 et 10, on l'ajustera au moyen de NH₃ 5N s'il y a lieu. Le Ni est alors précipité par 5 ml de nioxime 0,8 %. On laisse se former le précipité pendant environ 10 minutes et lave le séparateur comme indiqué au chapitre 4 Dd.

La Ni-nioxime renfermée dans l'ampoule à décanter est séparée des dernières traces de Co par séparation au moyen du benzène comme déjà décrit au chapitre 4 B. On introduit 10 ml de benzène et secoue afin de

faire passer toute la Ni-nioxime dans la phase organique. Après séparation des deux phases, on élimine la solution aqueuse. On lave le benzène 3 fois avec 5 ml de NH_3 5 N puis 2 fois avec 5 ml d'eau bidistillée. La dernière portion de NH_3 5 N doit être incolore. On fait repasser le Ni en solution par adjonction de 5 ml de HCl 5 N au benzène. On secoue, laisse décanter et fait couler la solution chlorhydrique dans un ballon jaugé de 50 ml. On lave deux fois le solvant avec 5 ml d'eau pour entraîner les dernières traces de Ni retenues par le benzène et les parois de l'ampoule. On peut alors doser le Ni par une méthode colorimétrique connue.

Schéma de la séparation du cobalt



Dosage. —

Nous avons dosé le Ni par la méthode de Ferguson et Banks car elle est, dans ce cas, plus rapide et d'une sensibilité plus grande que la méthode par solubilisation de la Ni-nioxime dans la quinoléine. D'autre part, nous connaissons approximativement la quantité de Ni à déterminer.

On introduit dans le ballon jaugé de 50 ml, contenant la solution chlorhydrique, 2 ml de gomme arabique 10 %, 2 ml de nioxime 0,8 % et 2,5 ml de NH_3 concentré. On vérifie le pH qui doit être compris entre 5 et 10, puis on amène la solution au trait de jauge au moyen d'eau bidistillée. On agite et laisse se stabiliser la suspension pendant environ 30 minutes. On compare, au colorimètre Eppendorf, à une solution à blanc contenant tous les réactifs et exempte de nickel.

Résultats. —

Nous avons déterminé la teneur en nickel des sels de cobalt suivants :

1. dans le $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Merk, « nickelfrei », lot No 84 327
2. dans le $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Merck, garanti contenir moins de 0,001 % de nickel, lot No 321 913.

Ni ajouté (γ)	Ni total trouvé (γ)	Ni dans la prise (γ)	rapport Ni:Co (Ni total)	Ni dans le sel (%)	erreur (%)
<i>Sel No 1, prises de 1,0 g.</i>					
118	238	120	1: 1050	0,0120	$\pm 2,5$
59	178	119	1: 1400	0,0119	$\pm 2,0$
0	116	116	1: 2000	0,0116	$\pm 1,5$
<i>Sel No 2, prises de 3,4 gr.</i>					
0	23	23	1:30.000	0,00068	$\pm 2,5$
59	84	25	1: 8.215	0,00073	$\pm 3,0$
118	142	24	1: 4.155	0,00070	$\pm 2,0$

Pour une prise de 2 g. de nitrate de cobalt provenant du même flacon que le sel No 2 nous avons obtenu (en introduisant la solution chlorhydrique après séparation du Co dans un flacon jaugé de 25 ml au lieu de 50 ml) une teneur en Ni de 15 γ . En considérant cette valeur nous trouvons 0,00075 % de Ni dans ce sel, ce qui concorde avec les résultats obtenus ci-dessus.

Remarques. —

L'erreur est calculée en tenant compte des valeurs extrêmes obtenues pour le Ni total d'une série de six essais.

L'acide nitrique réagissant avec le CNSNH_4 , le nitrate de cobalt a été traité, avant l'extraction du Co par de l'acide chlorhydrique concentré, évaporé à sec puis repris par 5 ml de HCl 5 N comme indiqué au début de la description de la méthode de séparation.

L'extraction au moyen d'une solution de CNSK 60 °, n'est pas à conseiller. Nous avons en effet obtenu, en utilisant une telle solution, un précipité blanc dans la phase aqueuse.

Constatations. —

Nous constatons donc que le chlorure de cobalt Merck « nickel-frei » contient 0,012 ° de nickel, tandis que le nitrate de cobalt Merck garantit contenir moins de 0,001 ° de Ni, n'en contient effectivement qu'environ 0,0007 %.

La précision de notre méthode est bonne. Elle évite l'emploi du cyanure. Le temps employé pour effectuer deux analyses est relativement court, soit d'environ une heure. Cette méthode a donc certains avantages sur la méthode de séparation proposée par Johnson et Simon (4).

CONCLUSION ET RESUME DE CE TRAVAIL

Au cours de ce travail, nous avons démontré que les vagues polarographiques de la nioxime n'étaient pas régies par un courant cinétique, mais bien par un courant de diffusion pur, tout en émettant une hypothèse sur leur origine.

Dans une autre partie, nous avons étudié l'extraction de la Ni-nioxime et constaté que le complexe pouvait être séparé quantitativement par passage dans un solvant organique convenablement choisi, soit sous forme de suspension, soit par dissolution.

Nous nous sommes également intéressé à l'extraction des ions interférents lors du dosage colorimétrique du nickel au moyen d'une méthode basée sur la formation de complexes avec le sulfocyanure.

D'autre part, nous avons étudié une méthode colorimétrique de dosage du nickel par mise en solution dans la quinoléine du complexe Ni-nioxime.

Enfin, nous avons mis au point une méthode permettant de séparer et de doser une partie de Ni en présence de 30.000 partie de cobalt.

Genève, le 11 juin 1958.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) Wallach et Weissenborn, *Annal.* 437 175 (1924)
- (2) Feigl « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen » (1939)
- (3) Rauh, Smith, Banks et Diehl, *J. org. chem.* 10 199 (1945)
- (4) Johnson et Simmon, *Analyst* 71 554 (1946)
- (5) Wenger, Monnier et Rusconi, *Annal. Chem. Acta* 1 190 (1947)
- (6) Grifing et Mellon, *anal. chem.* 19 1017 (1947)
- (7) Voter, Banks et Diehl, *Anal. Chem.* 20 458 (1948)
- (8) Voter, Banks et Diehl, *Anal. Chem.* 20 652 (1948)
- (9) Feinstein, *Anal. chem.* 22 723 (1950)
- (10) Peshkova et Gallai, *J. Analit. Khim.* 7 152 (1953)
- (11) Calzolari et Furlani, *Ann. triest. cura univ.* 2 22 et 83 (1953)
- (12) Ishibashi, Fujinaga et Kawamura, *Bull. Chem. Soc. J.* 26 513 (1953)
- (13) Peshkova et Gromova, *Vestnik Moskov Univ.* 7 No 10 (1952)
- (14) Bachmann-Chapuis, thèse No 1241 Université de Genève (1955)
- (15) Wenger, Monnier et Bachmann, *Annal. Chim. Acta* 15 473 (1956)
- (16) Ferguson et Banks, *Anal. Chem.* 23 448 (1951)
- (17) Souchay et Ser, *J. Chim. Ph.* 49 C 173 (1952)
- (18) Banks et Carlson, *Anal. Chem. Acta* 7 291 (1952)
- (19) Kolthoff et Lingane, « Polarographie » volume I p. 90 Ed. 1952
- (20) Kolthoff et Lingane « Polarographie » volume I p. 268 Ed. 1952
- (21) Meites, « Polarographic Technic » p. 55 Ed. 1955
- (22) Rauh, Smith, Banks et Diehl, *J. Org. Chem.* 10 199 (1945)
- (23) Clark, « the determination of hydrogen ions » p. 99 Ed. 1922
- (24) Kolthoff et Lingane. « Polarographie » volume I p. 274 Ed. 1952
- (25) Karrer, « Traité de chimie organique » p. 657 Ed. 1948
- (26) Grignard « Traité de chimie organique » tome XV p. 665
- (27) Skey, *Z. anal. chem.* 7 250 (1886)
- (28) Traedwell, *Z. Anorg. Chem.* 26 108 (1901)
- (29) Powel, *J. Soc. Chem. Ind.* 36 273 (1917)
- (30) Feigl, *Z. Anal. Chem.* 60 1 (1921)
- (31) Kirk, « Ultramicroanalyse » p. 110 Ed. 1951
- (32) Feigl, « Quantitative Analysis by spot test » p. 360 Ed. 1939
- (33) Charlot et Bezier, « Analyse quantitative minérale » p. 500 Ed. 1955
- (34) Feigl, « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen ». Akademie-Verlag Leipzig Ed. 1939

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE PREMIER: <i>Revue bibliographique</i>	
A. Utilisation de la nioxime en chimie analytique	5
B. Réduction polarographique de la nioxime	6
C. Extraction de la Ni-nioxime	6
D. Méthode utilisant la nioxime pour le dosage colorimétrique du Ni	6
 CHAPITRE DEUX	
<i>Etude de la réduction polarographique de la nioxime</i>	
A. Introduction	7
B. Influence de la température sur les vagues polarographiques .	8
a) Généralités	8
b) Détermination théorique de l'augmentation de id	9
c) Détermination expérimentale du coefficient de température Tc	10
d) Constatations	16
C. Influence du temps de goutte sur les vagues polarographiques	17
a) Généralités	17
b) Conditions de travail	17
c) Résultats des mesures	18
d) Constatations	19
D. Influence de la chaleur sur la nioxime en solution	19
a) Conditions de travail	19
b) Résultats des mesures	19
c) Constatations	21
E. Comportement de la solution acide après précipitation de la nioxime	21
a) Conditions de travail	21
b) Résultats des mesures	22
c) Constatations	24
F. Comportement de la nioxime en solution basique	24
G. Influence des rayons ultra-violets	25
a) Conditions de travail	25
b) Résultats des mesures	25
c) Constatations	25
	65

H. Stéréoisomérisme de la nioxime	26
a) Stéréoisomérisme due à sa structure cyclohexanique	26
b) Stéréoisomérisme due à sa structure éthylénique	27
c) Formation de complexes métalliques des diverses isomères	28
d) Tautomérisme de la nioxime	28
I. Hypothèse sur l'origine des vagues polarographiques	29
J. Conclusion	29

CHAPITRE TROIS : *Etude de l'extraction du complexe Ni-nioxime*

A. Extraction du complexe par les solvants organiques.	31
a) Préparation des solutions	31
b) Condition de travail	31
c) Constatations.	31
d) Solvants dans lesquels le complexe se trouve à l'état dissout	32
e) Solvants dans lesquels le complexe se trouve en suspension	32
f) Comportement de la Co-nioxime et de la Fe-nioxime	32
g) Constatations.	32
B. Séparation de la Ni-nioxime par sa mise en suspension	33
a) Etude quantitative	33
b) Constatations.	34
C. Séparation de la Ni-nioxime par sa mise en solution	34
a) Etude quantitative de sa solubilisation dans la quinoléine	34
b) Détermination de sa solubilité dans la quinoléine	35
c) Etude quantitative de sa solubilisation dans le phénol	35
D. Sélectivité des méthodes de séparation par extraction directe	35
a) Généralités	35
b) Sélectivité de l'extraction sous forme de suspension	36
c) Sélectivité de l'extraction par mise en solution	36

HORS TEXTE :

Reproduction et interprétation de quelques polarogrammes

CHAPITRE QUATRE

Etude de l'élimination des ions gênants l'extraction de la Ni-nioxime

A. Généralités	37
B. Utilisation du ion thiocyanate	37
C. Etude de l'extraction du cobalt	37
a) Principe	37
b) Choix du solvant	38

D. Conditions d'extraction et appareillage	38
a) Méthode de séparation	38
b) Résultats de quelques essais	38
c) Détermination du nombre d'extractions	39
d) Appareillage et mode opératoire pour l'extraction	39
E. Sélectivité de la méthode	41
F. Conclusions	43

CHAPITRE CINQ

Etude du dosage colorimétrique du nickel par la solubilisation de la Ni-nioxime dans la quinoléine

A. Généralités	44
B. Etude de la solution Ni-nioxime dans la quinoléine	44
a) Préparation des solutions	44
b) Méthode de travail	45
c) Constatations.	46
C. Etude du spectre d'absorption de la quinoléine.	46
a) Solutions et méthode de travail	46
b) Spectre de la quinoléine anhydre comparée à l'eau bidistillée	46
c) Absorption de la quinoléine saturée en eau comparée à la Q anh.	47
d) Conclusions	48
D. Spectre d'absorption de la Ni-nioxime en solution dans la quinoléine.	48
a) Solutions et méthode de travail	48
b) Résultat des mesures	48
c) Constatations.	49
E. Courbe d'étalonnage	50
F. Coefficient d'extinction, sensibilité et influence du pH.	52
a) Coefficient d'extinction molaire	52
b) Sensibilité	52
c) Influence du pH	52
G. Comparaison de la nouvelle méthode à celle de Johnson et Simmon	52
a) Généralités	52
b) Comparaison des deux méthodes	52
c) Conclusions	53

CHAPITRE SIX: *Applications pratiques*

A. Séparation du Ni d'une solution synthétique de divers ions	55
B. Dosage du nickel dans les sels de cobalt.	56
a) Par séparation au moyen du benzène du complexe Ni-nioxime.	56
b) Préextraction du cobalt au moyen du thiocyanate	58
 <i>Conclusion et résumé de ce travail</i>	 63
<i>Index bibliographique</i>	64
<i>Table des matières</i>	65

